

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE
DERIVADOS DE LA 1,8-NAFTALIMIDA.**

José Luis Gutiérrez Coronado



Departamento de Química Física Aplicada (2008)

MEMORIA PRESENTADA POR

José Luis Gutiérrez Coronado

para optar al grado de Doctor en Química por la Universidad Autónoma de Madrid

DIRECTORES DE TESIS

Dra. Esperanza Martín García

Dr. José Manuel García de la Vega

Programa de Doctorado: Química Física Aplicada

Departamento de Química Física Aplicada

Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, Abril de 2008.

Es difícil al final de un arduo y largo trabajo personal/profesional no acordarse de tantos otros que van viendo como la misma iniciativa se repite. Y es que los agradecimientos son siempre los últimos en llegar y los primeros en darse. Todas las personas a las que quiero agradecer que este trabajo se haya configurado de una u otra manera no deben solo su aparición aquí sino que también forman parte de la configuración de mi personalidad profesional. Es posible que cosas insignificantes de algunas personas que me han ayudado sean en un momento dado tan ditirámicas como las que he recibido de manera mas continuada de otras. En los primeros el agradecimiento es un gesto aunque ellos nunca lo supieren, en los segundos aun siendo tácito es forjador de amistades o de un cuidadoso respecto. Siempre es muy difícil trazar la frontera, y tampoco en dónde y en qué.

Agradecer a Esperanza M. G. por la oportunidad dada la primera vez que entre en el laboratorio de espectroscopia del C-XIV, por ayudarme a todos los niveles. A Antonio Pardo (DEP) que me introdujo en este mundo y por el que conocí a Esperanza y a M. Dolores R. D. Recuerdo como con Dolores pusimos a punto el fluorímetro que usé aquí, mano a mano; sus discusiones estimulantes, sus orientaciones notables y las charlas menos académicas a veces acompañadas de un te o café que liberaban del trabajo diario momentáneamente. Tampoco puedo dejar de mostrar mi gratitud en un último momento, que va más allá del simple gesto, a Marisol G. por su paciencia al esperar todo lo escrito y poner sus agudas apreciaciones en pos de una mejora de todo lo que aquí acontece.

También a J. Manuel G. de V. al que tuve de profesor en la asignatura de 3º en Qa. Fa. y en el curso de doctorado Qa. Cuántica Computacional, que aparte de su dirección en la parte teórica de esta Tesis me puso en contacto directa o indirectamente con L. A. Montero C. al que se deben algunos de los programas utilizados; con V. Ferro que me ayudo en la solución de algunos de los problemas computacionales, con A. Toro Labbé al que la distancia no impidió su ayuda en la orientación de la última parte de resultados teóricos; y a su, en tiempos doctorando, S. Omar S. que en Suecia recibirá mi cordial saludo y al que espero ver de nuevo.

Tengo que agradecer al todos Dres. que han colaborado en las medidas experimentales a L. Biczok en Hungría y por su estancia en Madrid que desatascó mi inglés que aun tiene que mejorar. A J. Luis G. Fierro, también por las medidas pero especialmente por su desinterés, sus valoraciones y sobre todo su paciencia y personalidad que son un ejemplo a seguir por ello para todo el que inicia su andadura doctoral. A él precisamente lo conocí por el curso de doctorado de Catálisis donde nos guiaba en el uso de la técnica que se utilizó en las medidas de este trabajo.

Hay compañeros que han pasado por mi camino o yo en el de ellos a los que debo agradecer el simple hecho de estar ahí aunque su labor tenga que ver con el gesto al que hacia referencia al comienzo, ya sea en los cursos de doctorado, congresos, en el mismo laboratorio o en mi estancia francesa (Pombinha –tengo que enviarte la foto–, Hugo –te debo un algo–, Belen –¿por favor la secretaria?–, Roberto –¿puedo quedarme?–, Carolina –el último viaje–, Antonio –los zuiteriones–, Silvia –(;|)– Daniel –ya entendí la conexión M. de “el Hombre que pudo reinar”, –Delia –¿puedo ponerme aquí?–, Manuel –conexión tequila–, Lucia –tenemos una pendiente de ajedrez–, Severine –di moi qqch–, Juan –¡como le va mi cuate!–, Noé –NP–, J. Ramón –¿que se le ofrece?–, Miguel –lei tu PFC y...–, timachu –¡lo siento!–, etc, etc, etc. ¡Olvidarse de alguno o que de todos no me acuerde es muy probable!).

Al personal de administración y servicios que en ocasiones me ha facilitado la labor de agilizar los tramites, o tener acceso a llaves que en el momento adecuado ahorran días, o que su día a día es imperceptible y están ahí “casi” siempre. Gracias.

No me gustaría que en esta parte se me olvidara alguien, sería injusto, no porque no aparezcan sus nombres sino porque algunos no me vienen a la memoria o sean merecedores de tales agradecimientos y yo no me haya dado cuenta, más si lo que hicieron es/fue poco o mucho. A todos ellos los anónimos mil y una gracias.

He dejado en último lugar a la familia, como cuando se firma al final de algo con intención de que se reconozca su labor generosamente. Mis padres han sido los pilares sobre los que he construido mi personalidad durante todos los días de mi vida. En este momento ven los frutos recogidos, su labor ya esta hecha. La mía comienza. Ellos me han dado todo y más de lo que buenamente han podido para mi progreso intelectual y satisfacción personal que indudablemente va unido a lo que también son mis defectos. Mis hermanos siguen siendo el otro vástago en el que me he apoyado para seguir adelante, su continuo interés su comprensión de mis limitaciones, críticas y –en fin– todo lo que de en una familia se puede o no decir o escribir. A «T8ita+R8» (mis padres, que no podrán estar en la presentación), y a «Chπ» y a «Usa», por su abundosa generosidad, paciencia, sus eternos albures; mi sentido agradecimiento por sus poderes taumatúrgicos para mi finalización de esta etapa.

“Lo que vividamente imaginamos
ardientemente deseamos,
sinceramente creemos, y con
entusiasmo emprendemos
inevitablemente sucederá”
(P. Mayer)

“La vida es corta,
el arte largo
la decisión difícil y
la ocasión fugaz.”
(Hipócrates)

El tiempo es muy lento para los que esperan,
muy rápido para el que tienen miedo,
muy largo para los que se lamentan,
muy corto para el que festeja,
pero para los que aman el tiempo
es una eternidad
(W. Shakespeare)

Pero, ¿cómo se investiga esta realidad verdadera? La investigación de la realidad verdadera no consiste en una mera ocupación con ella. Ciertamente es una ocupación, pero no es mera ocupación. Es mucho más: es una dedicación. Investigar es dedicarse a la realidad verdadera. *Dedicar* significa mostrar algo, *deik*, con una fuerza especial *de*. Y tratándose de la dedicación intelectual, esta fuerza consiste en configurar o conformar nuestra mente según la mostración de la realidad, y ofrecer lo que así se nos muestra a la consideración de los demás. Dedicación es hacer que la realidad verdadera configure nuestras mentes. Vivir intelectivamente, según esta configuración, es aquello en que consiste lo que se llama *profesión*. El investigador profesa la realidad verdadera.

(¿Qué es investigar? *Xavier Zubiri*, a propósito de la entrega del premio Ramón y Cajal junto a Severo Ochoa).

1 INTRODUCCIÓN	1
2 MATERIALES Y TÉCNICAS	13
2.1 Moléculas estudiadas y solventes	14
2.2 Instrumental	17
2.3 Técnicas y medidas experimentales	21
2.4 Herramientas computacionales	24
APÉNDICES	26
REFERENCIAS	32
3 TEORÍA GENERAL	34
3.1 Evolución de un sistema en el tiempo y propiedades de absorción y emisión	35
3.2 Absorción	38
3.3 Emisión de fluorescencia	39
3.4 Efectos solvatocrómicos	41
3.5 Láser de colorante	45
REFERENCIAS	51
4 MÉTODOS TEÓRICOS	53
4.1 Métodos de estructura electrónica molecular	54
4.2 Inclusión de modelos de disolvente	59
4.2.1 Modelos de continuo	60
4.2.2 Modelos de superestructura o supermolécula	63
REFERENCIAS	70

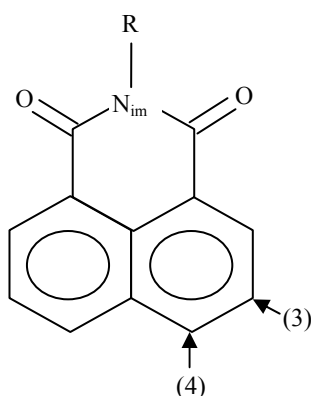
5 RESULTADOS EXPERIMENTALES	73
5.1 Propiedades espectroscópicas UV-VIS	75
5.1.1 Disolvente DCM	75
5.1.2 Disolvente p-dioxano	85
5.1.3 Disolvente MeCN	94
5.1.4 Disolvente AcH	102
5.1.5 Consideraciones adicionales.....	108
5.2 Propiedades solvatocrómicas.....	113
5.3 Propiedades espectroscópicas XPS	122
REFERENCIAS	125
6 RESULTADOS TEÓRICOS	127
6.1 Compuesto 1	129
6.2 Compuesto 1T	144
6.3 Compuestos 14, 12 y 13	150
6.4 Compuestos con R ₂ =-OMe y -NHCOMe	157
6.5 Descriptores globales.....	185
APÉNDICE	191
REFERENCIAS	195
7 CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	197
8 RESUMEN / SUMMARY	209

1 INTRODUCCIÓN

El estudio de la fotoquímica y fotofísica de los compuestos orgánicos insaturados ha experimentado un extraordinario desarrollo en los últimos dos décadas ya que las propiedades electro- y foto- luminiscentes tienen un amplio espectro tecnológico. Ello también se ha visto favorecido por el auge en el desarrollo de la química computacional, cuyos modelos, que en principio hacían descripciones cualitativas, cada vez más precisas, se fueron convirtiendo en paradigmas cuantitativos ampliamente reconocidos, muchas veces generando nuevos modelos.

Derivados de la dicarboximida 1,8-naftalimida, análogos a los estudiados en la presente tesis doctoral, han sido empleados en farmacología por sus propiedades antitumorales^[1], como marcadores o quimiosensores fluorescentes de cationes^[2] y aniones^[3], como medios activos laser en disolución^[4], como materiales polimerizables en distintas posiciones^[5], como semiconductores sintonizables en estructuras llamadas SWNT (Single-Wall NanoTubes)^[6] y como cristales electroluminiscentes en dispositivos de estado sólido en fotodiodos y electrónica^[7]. Estas aplicaciones están basadas en sus especiales características estructurales: la versátil facilidad para incorporar grupos funcionales dadores o aceptores en posiciones resonantes, influencia polarizante del entorno solvatable, alta estabilidad estructural, facilidad sintética vs estabilidad, alta afinidad electrónica que las hace útiles como n-dopantes en materiales OLED (Organic Light –Emitting Diodes), características de pureza de color en materiales compuestos (composites) con alta utilidad tecnológica^[5c]. Una reciente aplicación como dispositivos o máquinas moleculares denominados rotaxanos^[8], permiten el movimiento mecánico a nivel molecular que sirven de modelos tanto para procesos biológicos –como la replicación del DNA y procesos intracelulares– como para dispositivos nanotecnológicos.

La expansión tecnológica ha llevado a vías de síntesis menos convencionales como la denominada sonosíntesis^[9] con altos rendimientos, de manera limpia en tiempos de reacción razonables. También mediante la llamada química “click”^[10], utilizada para la fabricación de compuestos diádicos con interés fotovoltaico. Estos métodos contrastan con las primeras publicaciones sobre su síntesis propuestas por Bradley y otros^[11].



Esquema 1. Estructuras de los compuestos 1,8-naftalimidicos.

La 1,8-naftalimida (1H-benzo[d,e]isoquinolina-1,3(2H)-diona. NI) tiene una estructura plana^[12], corroborada con cálculos teóricos en un trabajo anterior^[13]. Es una molécula polar ($\mu=4.72\text{D}^{[14]}$) por la existencia de un defecto de carga en los anillos naftálicos y un exceso en la parte dicarboximídica. Se ha observado la formación de especies de transferencia de carga que confirman este hecho via exciplexo^[15]. La diferente sustitución en la parte naftálica y/o imídica modifica este dipolo y con ello las propiedades derivadas.

La sustitución en posición 3 y 4 del anillo naftálico con grupos dadores ($-\text{NH}_2$, $-\text{OMe}$, $-\text{NHCOMe}$) disminuye la energía del singlete excitado, presentando absorciones y fluorescencias en la zona del visible susceptibles al tipo del solvente, con fuertes desactivaciones no radiativas en los de posición 3. Por otra parte los derivados que poseen cadenas alifáticas con grupos amino terminal terciarios unidos al N de la dicarboximida (N_{im}) son más sensibles al pH, mostrando variaciones respecto a las propiedades fotofísicas precedentes^[15d,16,17]. El efecto de transferencia de carga fotoinducida, presente en estas moléculas N-sustituidas, es bloqueado por especies catiónicas como por ejemplo protones recuperando los canales radiativos que dicho efecto inhibía. Estos procesos se ven favorecidos en entornos polares como acetonitrilo, alcoholes y dioles de cadena corta como etanol y etilenglicol^[4b] respectivamente.

Esta Tesis diserta sobre el análisis de las propiedades fisicoquímicas de las moléculas estudiadas en disolución a la luz de conceptos mecanocuánticos ampliados en base a cálculos teóricos de uso general, y bien establecidos, en los paquetes estándar de cálculo utilizados. A lo largo de la introducción se seguirán mostrando características o conceptos relativos a las propiedades fisicoquímico-moleculares de los compuestos estudiados, u homomorfos con fenomenología común.

Las 1,8-naftalimidias poseen un comportamiento fotoquímico diferente al de las ftalimidias, e incluso al de sus homólogas 1,2 y 2,3 frente a cicloadiciones fotoinducidas con compuestos ricos en electrones y de bajo potencial de oxidación. Esta diferencia es consecuencia de la posición del grupo dicarboximida en la parte aromática^[18]. En el caso de anillos de 5 miembros la reactividad es a través de: a) intermedios radicálicos en el carbonilo por transferencia electrónica fotoinducida (PET) para dar aductos de tipo Paterno-Buchi (un tipo de espiroketanos) y diferentes fotorreducciones; b) expansión del anillo de 5 miembros (azepindionas) por mecanismo concertado (cicloadición $2\pi+2\sigma$). Sin embargo cuando el anillo es de 6 miembros, caso de las 1,8-naftalimidias, el mecanismo es diferente: el PET es el único que se produce con aductos tetracíclicos del tipo 1,4. Algunos autores especulan sobre la no completa pérdida de aromaticidad del núcleo naftálimidico. Sobre ello volveremos más adelante.

Las más recientes investigaciones sobre las fotoadiciones en la N-metil-1,8-naftalimida con alquinos presentan sutiles diferencias con respecto a las ya tratadas con alquenos. En estos casos consideran el PET como SET (single electron transfer), dando aductos del tipo espiroketanos, en competencia con un camino cinético no-SET que da aductos del tipo 1,2 también tetracíclicos. Como hecho anecdótico y fuera del alcance de esta tesis, investigaron la aparición de semibulvalenos mediante reordenamientos de tipo di- π metano por fotoinducción en el UV-lejano.

Otra diferencia que puede atribuirse a la estabilización de los anillos de 6 miembros frente a los de 5, es el distinto comportamiento de la imida por la producción de un radical altamente reactivo y que facilita la abstracción de hidrogeno para dar 1,8-naftalimida a partir de derivados N-sustituidos^[18d]. El radical (σ -radical) se genera primero con la activación del N_{im} mediante oxidación con $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ que colapsa por abstracción de H y cuya descomposición también se observó en la oxidación de alcoholes en presencia de tetraacetato de plomo^[18e]. Es de interés que la oxidación estuvo presente en solventes como tolueno y diferentes compuestos clorados (Cl_3CH , Cl_4C , Cl_2CH_2 , $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$). En diclorometano seguía un curso diferente, ya que cuando del N_{im} cuelga un dador electrónico se formaban dímeros (2:1) con el solvente (S) del tipo RX-S-XR donde X representa el átomo electrón donante unido al N_{im} (grupos alquilo fácilmente oxidables o grupos $-\text{OR}$, $-\text{NRR}'$).

El mecanismo sigue un curso diferente al de formación de radicales σ , ya que la oxidación con $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ genera radicales $\text{RX}\cdot$ y $\text{MeCOO}\cdot \rightarrow \text{Me}\cdot + \text{CO}_2$, estos en equilibrio con la forma activada del N_{im} . El radical $\text{Me}\cdot$, es el que produce los radicales $\text{S}\cdot$ que permite el colapso con $\text{RX}\cdot$ y dar un enlace tipo σ : RX-S o su dímero, en el caso especial del diclorometano. Los cuatro picos IR en la zona de vibración simétrica y antisimétrica^[19] del C=O ($1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), en vez de dos para los otros solventes, confirman este tipo de estructuras.

Estudios comparativos en p-dioxano, sobre momentos dipolares (μ) entre ftalimidas y naftalimidas, sus derivados anhídridos y los compuestos no aromáticos (succinimida y glutarimida) con sus correspondientes anhídridos^[14] ponen de manifiesto que los compuestos dicarboximídicos de 5 miembros tienen μ menores que los de 6 miembros. Esto se debe a dos factores principalmente: a) la diferente tensión de anillo (154° vs 120°); b) los dos carbonilos y el N_{im} tienen componentes que están en línea en los anillos de 6 miembros, por lo que el dipolo $\text{N}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ se cancela; esto explica su tendencia a tener mayor resonancia. Por otra parte los μ de los derivados no aromáticos siempre son menores que los que poseen estructuras resonantes y se ve corroborado por los espectros de absorción en el UV y en el IR: la succinimida y glutarimida muestran bandas en $190\text{-}200\text{nm}$ y $200\text{-}210\text{nm}$ respectivamente que pueden corresponder a la resonancia de la imida. El desplazamiento a más baja frecuencia para la ftalimida (217nm y 230nm) y naftalimida (214nm y 232nm) es concomitante con dicha resonancia ya que no pueden asociarse con las de 184nm y 202nm del benceno y las de más baja frecuencia – debida a la mayor resonancia del naftaleno– en 220nm y 275nm . También aumenta su $\log \epsilon$ en los derivados dicarboximídicos aromáticos. Así, por la mayor conjugación, la naftalimida y ftalimida tienen color amarillo y marrón amarillento respectivamente, frente a la glutarimida y succinimida que son blancos. Por otro lado los resultados en IR son indicativos de un mayor carácter de enlace simple (más baja frecuencia) en los grupos carbonilo de los compuestos no aromáticos. El comportamiento de los derivados anhídridos es algo más controvertido y elusivo. Enlazando con las hipótesis anteriores, los derivados, –anhídridos o imídicos– con 6 miembros poseen mayor μ que los de 5 y los aromáticos mayor que los no aromáticos; sin embargo los anhídridos poseen mayor momento dipolar que los imídicos. Esta diferencia se basa en la menor resonancia de los anhídridos, pues el átomo de nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno por lo que soporta mejor la carga positiva. Las frecuencias del carbonilo en IR de los anhídridos tienen mayor carácter de doble enlace (más baja frecuencia) y por tanto menos resonancia que la de los imídicos. Los datos de IR son perfectamente asignables para los derivados de cadena abierta y menos evidente para los cíclicos aquí tratados. En un principio se conjeturó sobre la posible inversión de la dirección normal del dipolo $\text{N}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ pero es controvertido con los hechos espectroscópicos. Otros autores^[14b] hacen correcciones del tipo momento de enlace, que aunque elusivas al valor experimental mejoran su descripción.

En definitiva puede decirse que el carácter aromático de la dicarboximida con el núcleo naftálico, es un factor importante para entender la naturaleza electrónica de estas moléculas. En un trabajo en el que se estudia la posible aromaticidad (o antiaromaticidad) de la N-metil-1,8-naftalimida^[20], se llega a la conclusión de que dicho compuesto tiene $\sim 40\text{KJ/mol}$ de estabilización aromática por comparación termodinámica (entalpías de formación) con su homólogos malenimídico y succinimídico que tienen una modesta antiaromaticidad $\sim 10\text{KJ/mol}$ ^[20b].

El estudio por medio de MCD (Magnetic Circular Dichroism) y CD (Circular Dichroism) es útil para entender la naturaleza de las contribuciones de las transiciones electrónicas, sus polarizaciones y por ende la de los

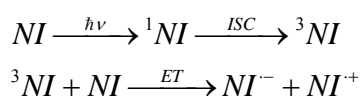
estados excitados^[21]. Estas técnicas que son usadas para determinar la naturaleza de las interacciones intercromofóricas mediante mecanismos de acoplamiento excitónico y asignaciones de configuración absoluta, dan gran información sobre la naturaleza de las transiciones. NI, molécula cuyos estados fundamental y excitados son no degenerados, posee espectros MCD dependientes del llamado factor-B, que implica transiciones consecutivas ortogonalmente polarizadas. Así en cuanto en su espectro se encuentre un polo ($\Delta\epsilon=0$) aparecerán dos regiones ortogonalmente polarizadas del tipo $\pi-\pi^*$ por su intensidad de absorción. En MeCN se observan tres polos: el primero y último implican transiciones fuertes en 348nm-330nm y 230nm-213nm respectivamente. El polo intermedio en una zona débil y de $\Delta\epsilon$ negativa corresponde a una transición aislada en 275nm que se asigna también a $\pi-\pi^*$ por evidencia con otra molécula homóloga que describe el mismo efecto Cotton. Los cálculos a nivel semiempírico (INDO/S) de estos autores describen las polarizaciones consecutivamente ortogonales en torno a uno de los elementos de simetría C_{2v} , el C_2 . La correspondencia con el dato experimental es total para el último polo de más alta energía: el de 230nm ($\perp C_2$) y el de 213nm ($\parallel C_2$). Las transiciones al rojo del primer polo (321nm-306nm) son aceptablemente correlacionables con: 348nm ($\perp C_2$ - tipo L_b) y 330nm ($\parallel C_2$ -tipo L_a), aunque la transición de más baja energía es predicha con poca intensidad. En el cálculo teórico además aparecen transiciones prohibidas del tipo $n-\pi^*$ que no tienen evidencia experimental. Esto contrasta con los cálculos de la ftalimida en los que aparece una muy débil y polarizada fuera del plano en la cola de la de más alta absorción. Esto no ocurre con la 1,8-naftalimida, lo que puede indicar que se encuentra completamente sumergida en la $\pi-\pi^*$. Otros estudios con derivados aromáticos cíclicos de las N-alquil naftalimidias con 5 (2,3-naftalimidias) y 6 (1,8-naftalimidias) miembros y sus anhídridos y derivados aromáticos no cíclicos amídicos y carboxílicos^[12a] analizan la influencia de la mezcla entre los estados $\pi-\pi^* \leftrightarrow n-\pi^*$. Sugieren que el estado $n-\pi^*$ corresponde a una transición de absorción en 295nm que está enterrada en la banda $\pi-\pi^*$ (~ 350 nm). Los autores ponen de relieve que la ruptura (por hidrólisis) del anillo de 6 miembros desplaza al azul la transición $\pi-\pi^*$ y al rojo la $n-\pi^*$; esto es independiente del tipo de grupo funcional en el anillo (N en las naftalimidias y O en los anhídridos) y por lo tanto la influencia en el LUMO es distinta. Cuando el anillo es de 5 miembros no es posible dilucidar la naturaleza $n-\pi^*$ salvo cuando hay hidrólisis, proceso donde se producen los mismos desplazamientos al azul y rojo.

En las propiedades fotofísicas de una molécula análoga a NI (la N-metil sustituida) en hexano y MeCN^[15c], se observa un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_{flu}) bajo, mientras que su paso a triplete (Φ_{ISC}) es cercano a uno, comportamiento común en muchos carbonilos aromáticos incluidas las ftalimidias con transiciones de baja energía del tipo $n-\pi^*$.

La formación de complejos triplemente enlazados por enlace de hidrógeno con los receptores adecuados, transcurre por reducción del N_{im} , a través del anión radical correspondiente^[22e,f] (que también se da en compuestos tipo barra, Rod-like,^[22a-d]). Estos receptores de naturaleza distinta en el enlace de hidrógeno con los carbonilos –unos aminas primarias (A) y otros grupos imídicos (I)– hacen que los potenciales de reducción para dar el anión radical sean más bajos con los receptores I que con los A, aun cuando A es más básica que I. Los mismos autores concluyen que hay un diferente mecanismo de reconocimiento en estos dos tipos de fuerzas de interacción por triple puente de hidrogeno, concertado con la formación del radical aniónico: 1) la electrostática entre la imida y su par complementario con el grupo A como el receptor; y 2) la polarización del enlace N-H por inducción hacia los carbonilos, cuando su par receptor posee el grupo I. Los cálculos a nivel DFT (UB3LYP),

medidas de SEEPR (Simultaneous Electrochemistry and Electron Paramagnetic Resonance) y ^1H NMR indican que la distinta formación de los complejos lleva a una diferente polarización de espín en cada átomo de NI mostrando mayor efecto en la parte imídica; ello lleva a pensar en la diferente deslocalización electrónica por resonancia.

La existencia de radicales aniónicos en las NI también se ve soportada por medidas sobre su fotofísica en el estado excitado^[23]. Medidas de “quenching” de fluorescencia estacionaria que siguen la correlación de Stern-Volmer y de especímenes transitorios de absorción por fotólisis laser de nanosegundos, explican sus cinéticas. Bajo excitación a 355nm aparecen dos bandas (390nm y 480nm) dentro de los 1-2 μs que decaen rápidamente, atribuyéndose al espécimen transitorio de absorción del triplete (^3NI). A su vez en el rango 1-15 μs aparece una nueva banda (410nm) que alcanza su máximo a 40 μs para decaer lentamente. Este espécimen transitorio de vida larga es asociado al anión radical ($\text{NI}^{\cdot-}$). El hecho de que Φ_{ISC} es cercano a la unidad hace que la especie triplete sea predominante en el estado excitado. Utilizando dos típicos “quenchers” del triplete, el O_2 y el MnCl_2 , la transferencia de energía triplete-triplete entre ambos, obviamente hace decaer más rápidamente el ^3NI , pero a su vez también retarda la formación del radical $\text{NI}^{\cdot-}$. Se llega a la conclusión de que el triplete es su precursor, por “autoquencheo” vía PET. Las cinéticas fotoinducidas para este “autoquencheo” son:



La ausencia de identificación de la especie catiónica de ese par radical es debida a la muy baja absorción en el rango temporal tomado, aparte de otras consideraciones cinéticas^[24]. Sin embargo si se usa un donador electrónico fuerte como la trifenilamina (TPA) se observa el par radical correspondiente $\text{NI}^{\cdot-} \text{TPA}^{+\cdot}$ que alcanza su máximo de absorción a los 6 μs , el cual decae no alcanzando su cero hasta los 190 μs , difundándose en medios polares para dar los radicales libres $\text{NI}^{\cdot-}$ y $\text{TPA}^{+\cdot}$. En las cinéticas de autoquencheo y con TPA las constantes cinéticas son cercanas al límite difusional, como es de esperar para procesos PET.

Los mismos autores en sus estudios de “quenching” de fluorescencia por complejación con ácidos nucleicos, y sus precursores (nucleósidos y nucleobases) indican, como otros autores^[25], la diferente capacidad de “quenching” por este mecanismo PET vía ^3NI , precursora de $\text{NI}^{\cdot-}$. La interacción de complejación es atribuida a la mayor intercalación en los ácidos nucleicos que en los nucleósidos y nucleobases.

Otros estudios^[26] por espectroscopía de especímenes transitorios de absorción en la escala de subpicosegundos y actinometría de formación de estados triplete con benzofenona, muestran una banda a 470nm característica del espécimen transitorio triplete (^3NI) con un tiempo de vida de 2.94 μs . Sin embargo, bajo excitación de 300nm en medidas de emisión resuelta en el tiempo, aparece una banda de emisión a 380nm correspondiente a ^1NI con tiempo de vida en el rango 85-470ps ó <50ps, dependiendo de la estabilización con el solvente, junto a la del excíplejo a 450nm con tiempos de vida del orden de los 0.28-3.57ns. Este excíplejo, que se forma exclusivamente en bencenos metilados o en mezclas binarias con MeCN, presenta unos desplazamiento de Stokes en emisión que no se correlacionan linealmente con los parámetros de polaridad de disolvente (n y ϵ) y sí con los potenciales de oxidación, lo que lleva a pensar en pares radicales estabilizados en medios polares como el MeCN. Las medidas de especímenes transitorios de absorción indican, bajo excitación a 330nm, la presencia

de dos bandas: a) la del radical aniónico ($\text{NI}^{\cdot-}$) en 420nm y b) en 470nm correspondiente a las absorciones T_1-T_n . El tiempo de formación de $\text{NI}^{\cdot-}$ es del orden 78ps en MeCN, próximo a los 85ps de la vida media de fluorescencia, o ~ 14 ps dependiendo del disolvente precursor del excíplejo. Ambas bandas son compensadas en el proceso temporal de 120ps, b) aumenta según a) disminuye, lo cual implica que el radical aniónico se forma a expensas del ^3NI (T_1-T_n) vía PET, como ya vimos. El excíplejo intermolecular mediado por el solvente es una ruta que desactiva el ^1NI de manera menos eficiente que el PET.

Se ha discutido sobre compuestos con la característica común a los de la presente tesis, de poseer sustituciones en el N_{im} del tipo espaciador alquilo (-R-) más un grupo dador electroactivo con diferente potencial de oxidación (-OR, COOR, -NRR'). Ya que sus espectros de absorción no son muy diferentes al de la NI (con lo que geometría en el estado fundamental no cambia mucho), las extrapolaciones a casos con sustituyentes homólogos como los de esta tesis son más que plausibles^[12,15]. Sin embargo en una reciente publicación^[27] en la que utilizan un grupo electroactivo tipo halógeno (-Br), dependiendo de la longitud de -R-, las características de absorción en EtOH son completamente distintas en la zona de 275nm (que se daba como transición aislada correspondiente al polo intermedio en las medias MCD) y que se correspondería con una banda CTTS (Charge Transfer To Solvent). La cuestión mas controvertida está en su concepción como excíplejo.

Como se ha visto, muchas de las propiedades fisicoquímicas –fotofísicas, fotoquímicas, cinéticas, etc– requieren de técnicas experimentales costosas y complejas que se enmarcan dentro de los métodos experimentales punteros a día de hoy. He considerado de rigor su descripción así como ciertas observaciones concluyentes que arrojan luz en la compleja naturaleza de las naftalimidias en campos multidisciplinarios.

Esta Tesis se centra, en un grupo original de moléculas –derivados metoxi y acetamido en posiciones 3 y 4 de la 1,8-naftalimida con sustituyentes alifáticos y con grupos N alquil terminal– cuyas propiedades, analizadas con técnicas espectroscópicas, dan lugar al presente trabajo. Algunas de estas técnicas son: medidas de absorción UV-VIS, de fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo, de espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) y medidas de eficiencias láser en disolución por excitación con láseres pulsados; también se ha realizado un análisis mediante los métodos solvatocrómicos. Todas ellas se describen en el capítulo de Materiales y Técnicas y se analizan en el capítulo de Resultados Experimentales.

Los derivados presentan propiedades diferentes en función del sustituyente y de su posición en el anillo naftaleno y grupo dicarboximido como ya indicamos al principio. Además su estudio se realiza en disolución por lo que también el efecto del solvente sobre el proceso PET^[12b,13,15d,16,17b-d,28] es analizado. Solventes polares y no polares son útiles para diferenciar este comportamiento en los derivados. La utilización de solventes en un abanico más amplio de sus propiedades intrínsecas –aplicando los diferentes modelos solvatocrómicos tratados– dio lugar a un nuevo tratamiento o justificación de los comportamientos observados para estos derivados. Por otro lado a sus características en disolución, se ha sumado el efecto de protonación mostrando otras propiedades inherentes a estos compuestos tanto en el estado excitado como en el fundamental.

El objetivo primordial de esta Tesis es una conjugación entre los datos obtenidos en materia experimental y los cálculos teóricos, de manera que en dicha conjugación se pongan de manifiesto las propiedades de los compuestos que solo por intuición química eran justificables. En el desarrollo de la Tesis se enumeran los paquetes de cálculo utilizados y la ruta computacional seguida como veremos en el capítulo de Materiales y Técnicas, y se definen los conceptos teóricos subyacentes, en los capítulos de Teoría General y Métodos

Teóricos. Otra aportación original en el presente trabajo es la modificación de un marco general para el cálculo de funciones termodinámicas a través del modelo de superestructura, para la representación de interacciones específicas. Igualmente se probaron técnicas con modelos de continuo con cierto grado de desarrollo. Finalmente se da una formulación que es concluyente en la correlación de medidas de la afinidad electrónica –a través de los potenciales de semionda de reducción ($E_{red}^{1/2}$)^[12b,17e]– con ciertos descriptores globales relacionados con las energías orbitales incluido en la última parte del capítulo Resultados Teóricos.

En definitiva la Tesis parte de datos experimentales –tanto de estado excitado como fundamental– para adentrarse, a través de cálculos en el estado fundamental, en la naturaleza electrónica de las moléculas –en el marco de la teoría estándar del funcional de densidad dependiente del tiempo– y modelar sus interacciones en disolución –mediante un modelo de superestructura– con las que llegar a conclusiones estimulantes para trabajos futuros.

- [1] (a) M.F. Braña; J.M. Castellano, C.R. Roldan, A. Santos, D. Vazquez y A. Jimenez; *Cancer Chemother. Pharmacol.* 4, 61, (1980). (b) M.F. Braña, M. Morán, M.J. Pérez de Vega, X.D. Qian, C.A. Romerdahl y G. Keilhauer; *Eur. J. Med. Chem.* 30(3), 235-239, (1995). (c) M.F. Braña, J.M. Castellano, M. Morán, M.J. Pérez de Vega, C.A. Romerdahl, X.D. Qian, P. F. Bousquet, F. Emling E. Schlick y G. Keilhauer; *Anti-Cancer Drug Design* 8, 257-268, (1993). (d) M.F. Braña, J.M. Castellano, M. Morán, M.J. Pérez de Vega, D. Perron, D. Conlon, P.F. Bousquet, C.A., Romerdahl y S.P. Robinson; *Anti-Cancer Drug Design* 11, 297-309, (1996). (e) M.F. Braña, J.M. Castellano, D. Perron, C. Maher, D. Conlon, P.F. Bousquet, J. George, X.-D. Qian, y S.P. Robinson; *J. Med. Chem.* 40 (4), 449-454, (1997). (f) M.F. Braña y A. Ramos *Curr. Med. Chem.-Anti-Cancer Agents*, 1(3), 237-255, (2001) y referencias dentro de él. (g) T. Da Ros, G. Spalluto, A.S. Boutorine, R.V. Bensasson y M. Prato; *Curr. Pharm. Design*, 7(17), 1781-1821, (2001). (h) J.E. Rogers, B. Abraham, A. Rostkowski y L.A. Kelly; *Photochem. Photobiol.*, 74(4), 505-635, (2001). (i) J.E. Rogers, S.J. Weiss y L.A. Kelly; *J. Am. Chem. Soc.*, 122(3), 427-436, (2000). (j) Z. Li, Q. Yang y X. Qian; *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 15, 3143-3146, (2005). (k) Q. Yang, J. Xu, Y. Sun, Z. Li, Y. Li y X. Qian; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 16, 803-806, (2006). (l) R.J. Woods, J. Zhang, C.R. Green y R.R. Kane; *Arkivoc* (xiii), 109-118, (2003). (m) L.W. Deady, J. Desneves, A.J. Kaye, G.J. Finlay, B.C. Baguley and W.A. Denny; *Bioorg. Med. Chem.* 8(5), 977-984, (2000). (n) M. Banasik, H. Komurall, M. Shimoyama y K. Ueda; *J. Biol. Chem.*, 267(3), 1569-1575, (1992).
- [2] (a) V.B. Bojinov, N.I. Georgiev y P.S. Nikolov; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 193(2-3), 129-138, (2008). (b) M. de Sousa, M. Kluciar, S. Abad, M.A. Miranda, B. de Castro y U. Pischel; *Photochem. Photobiol. Sci.*, 3(7), 639-642, (2004). (c) D.L. Reger, J.D. Elgin, R.F. Semeniuc, P.J. Pellechia y M.D. Smith; *Chem. Commun.* 32, 4068-4070, (2005). (d) F. Cosnard y V. Wintgens; *Tetrahedron Lett.*, 39(18), 2751-2754, (1998). (e) I. Grabchev, P. Bosch, M. McKenna y A. Nedelcheva; *Polym.* 48(2-3), 6755-6762, (2007). (f) I. Grabchev y J.-M. Chovelon; *Polym. Degrad. Stab.* 92(10), 1911-1915, (2007). (g) D. Staneva, I. Grabchev, J.-P. Soumillion y V. Bojinov; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 189(2-3), 192-197, (2007). (h) J.-M. Chovelon y I. Grabchev; *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.* 67(1), 87-91, (2007). (i) G.-T. Wen, M.-Z. Zhu, Z. Wang, X.-M. Meng, H.-Y. Hu, Q.-X. Guo; *Chin. J. Chem.* 24(9), 1230-1237, (2006). (j) I. Grabchev, J.-M. Chovelon y C. Petkov; *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.*, 69(1), 100-104, (2008). (k) I. Grabchev, J.-M. Chovelon, V. Bojinov; *Polym. Adv. Tech.* 15(7), 382-386, (2004). (l) N. Barooah, C. Tamuly y J.B. Baruah; *J. Chem. Sci.* 117(2), 117-122, (2005). (m) K.A. Mitchell, R.G. Brown, D. Yuan, S.-C. Chang, R.E. Utecht y D.E. Lewis; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 15(2), 157-161, (1998). (n) S. Sali, I. Grabchev, J.-M. Chovelon y G. Ivanova; *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.* 65(3-4), 591-597, (2006). (ñ) I. Grabchev y S. Guittonneau; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 179(1-2), 28-34, (2006). (o) Z. Xu, X. Qian, J. Cui y R. Zhang; *Tetrahedron*, 62(43), 10117-10122, (2006). (p) M. Licchelli, A.O. Biroli, A. Poggi, D. Sacchi, C. Sangermania y M. Zema; *Dalton Trans.* 4537-4545, (2003).
- [3] (a) Y. Li, S. Xu, X. Li, K. Chen y H. Tian; *Chem. Lett.* 36(5), 664-665, (2007). (b) R. M. Duke y T. Gunnlaugsson; *Tetrahedron Lett.* 48(45), 8043-8047, (2007). (c) T. Gunnlaugsson, P.E. Kruger, T.C. Lee, R. Parkesh, F.M. Pfeffer y G.M. Hussey; *Tetrahedron Lett.* 44(35), 6575-6578, (2003). (d) Z. Xu, S. Kim, H.N. Kim, S.J. Han, C. Lee, J.S. Kim, X. Qian y J. Yoon; *Tetrahedron Lett.* 48(52), 9151-9154, (2007). (e) F.M. Pfeffer, A.M. Buschgens, N.W. Barnett, T. Gunnlaugsson y P.E. Kruger; *Tetrahedron Lett.* 46(38), 6579-6584, (2005). (f) F.M. Pfeffer, M. Seter, N. Lewcenko y N.W. Barnett; *Tetrahedron Lett.* 47(30), 5241-5245, (2006). (g) T. Gunnlaugsson, P.E. Kruger, P. Jensen, J. Tierney, H.D. Paduka Ali y G.M. Hussey; *J. Org. Chem.* 70(26), 10875 -10878, (2005). (h) T. Gunnlaugsson, H.D. Paduka Ali, M. Glynn, P.E. Kruger, G.M. Hussey, F.M. Pfeffer, C.M.G. dos Santos y J. Tierney; *J. Fluor.* 15(3), 287-299, (2005).
- [4] (a) A. Pardo, E. Martin, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, J.M. Guerra, R. Weingand, M.F. Braña y J.M. Castellano; *J. Photochem. Photobiol. A*, 48(2-3), 259-263, (1989). (b) E. Martin, R.

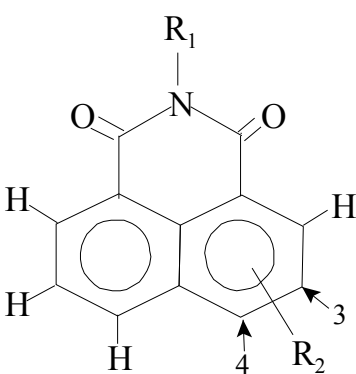
- Weingand y A. Pardo, *J. Lumin.*, 68(2-4), 157-164, (1996). (c) E. Martín; A.M. Pardo; J.M.L. Poyato; R. Weigand; J.M. Guerra Perez; *SPIE* 1397, 835-838, (1991). (d) A. Costela, I. Garcia-Moreno, H. Tian, J. Su, K. Chen, F. Amat-Guerri, M. Carrascoso, J. Barroso y R. Sastre; *Chem. Phys. Lett.* 277(4), 392-398, (1997).
- [5] (a) H. Tian, J. Gan, K. Chen, J. He, Q.L. Song y X.Y. Hou; *J. Mater. Chem.* 12(5), 1262-1267, (2002). (b) I. Grabchev y D. Staneva, *Z. Naturforsch. A* 58a(9-10), 558-562, (2003). (c) I. Grabchev, D. Staneva y R. Betcheva; *Polym. Degrad. Stabil.* 91(10), 2257-2264, (2006). (d) I. Grabchev, X. Qian, V. Bojinov, Y. Xiao y W. Zhang; *Polym.* 43(21), 5731-5736, (2002). (e) I. Grabchev, J.M. Chovelon, V. Bojinov y G. Ivanova; *Tetrahedron* 59(48), 9591-9598, (2003). (f) P. Hrdlovič, Š. Chmela y M. Danko; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 112(2-3), 197-203, (1998). (g) V.B. Bojinov y I.K. Grabchev; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 172(3), 308-315, (2005). (h) I. Grabchev y V. Bojinov; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139(2-3), 157-160, (2001). (i) I. Grabchev y T. Philipova; *Design. Monom. & Polym.* 3(4), 479-488, (2000). (j) I. Grabchev, V. Bojinov y R. Betcheva; *J. Appl. Polym. Sci.* 81(10), 2463-2470, (2001). (k) A. Kukhta, E. Kolesnik, I. Grabchev y S. Sali; *J. Fluoresc.* 16(3), 375-378, (2006). (l) I. Grabchev y J.-M. Chovelon; *Polym. Degrad. Stab.* 92(10), 1911-1915, (2007).
- [6] W. Zhu, N. Minami, S. Kazaoui y Y. Kim, *J. Mater. Chem.*, 14(13), 1924-1926, (2004).
- [7] (a) E. Martín, V. Torres-Costa, R.J. Martín-Palma, C. Bousoño, J. Tutor-Sánchez y J.M. Martínez-Duart; *J. Electrochem. Soc.*, 153(8), D134-D137, (2006). (b) S. Yin, X. Liu, C. Li, W. Huang, W. Li y B. He; *Thin Solid Films* 325(1-2), 268-270, (1998). (c) C.-M. Bouché, P. Le Barny, H. Facoetti y P. Robin; *Appl. Phys. Lett.* 73(7), 879-881, (1998). (d) A. P. de Silva, H. Q. Nimal Gunaratne, T. Gunnlaugsson, C. P. McCoy, P. R. S. Maxwell, J. T. Rademacher y T. E. Rice *Pure Appl. Chem.*, Vol. 68(7), 1443-1448, (1996). (e) A.P. de Silva, H. Q. Nimal Gunaratne y C.P. McCoy; *J. Am. Chem. Soc.* 119(33), 7891-7892, (1997). (f) D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M.E. Thompson y C. Adachi; *J. Am. Chem. Soc.*, 124(33), 9945 - 9954, (2002). (g) J.-A. Gan, Q.L. Song, X.Y. Hou, K. Chen y H. Tian; *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 162(2-3), 399-406, (2004).
- [8] (a) A. Altieri, F.G. Gatti, E.R. Kay, D.A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A.M.Z. Slawin y J.K.Y. Wong; *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (28), 8644 -8654, (2003). (b) A. M. Brouwer, S.M. Fazio, C. Frochot, F.G. Gatti, D.A. Leigh, J.K.Y. Wong y G.W.H. Wurpel; *Pure Appl. Chem.* 75(8), 1055-1060, (2003).
- [9] E.R. Triboni, P.B. Filho, R.G.de S. Berlinck M.J. Politi; *Syn. Comm.* 34(11), 1989-1999, (2004).
- [10] (a) W.-h. Zhan, W.-j. Wu, J.-l. Hua, Y.-h. Jing, F.-s. Meng y H. Tiany; *Tetrahedron Lett.* 8(14), 2461-2465, (2007). (b) J.E. Moses y A.D. Moorhouse; *Chem. Soc. Rev.* 36(8), 1249-1262, (2007).
- [11] (a) W. Bradley y F.W. Pexton; *J. Chem. Soc.* 4432-4435, (1954). (b) W. Bradley y J. Waller; *J. Chem. Soc.* 3778- 3782, (1953). (c) W. Bradley y F.K. Sutcliffe; *J. Chem. Soc.*, 2118-2122, (1951).
- [12] (a) T.C. Barros, G.R. Molinari, P.B. Filho, V.G. Toscano y M.J. Politi; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76(1-2), 55-60, (1993). (b) E. Martín , J.L.Gu. Coronado, J.J. Camacho y A. Pardo; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 175(1), 1-7, (2005) y referencias citadas.
- [13] J.L.Gu. Coronado; *Estudio Teórico por Métodos Semiempíricos de la 1,8-naftalimida N-sustituída y sus derivados 3 y 4 amino y metoxi*, Tesina de licenciatura, 2000, UAM.
- [14] (a) C.M. Lee y W.D. Kumler; *J. Org. Chem.* 27(6); 2055-2059, (1962). (b) C.P. Symyth; "Dielectric Behavior and structure" en pag. 297-300; Ed. Mc Graw-Hill, 1955.
- [15] (a) A. Samanta y G. Saroja; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84(1), 19-26, (1994). (b) A. Samanta, B. Ramachandram y G. Saroja; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 101(1), 29-32, (1996). (c) V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter y T. Bérces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90(3), 411, (1994). (d) A. Pardo, J.M.L. Poyato y E. Martín; *J. Photochem.* 36(3), 323-329, (1987).
- [16] E. Martín; *Propiedades fotofísicas de derivados de la 1,8-naftalimida. Medidas de vidas medias*, Tesis Doctoral, 1986, UAM.

- [17] (a) A. Pardo, E. Martín, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, M.F. Braña y J.M. Castellano; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 41(1), 69-78, (1987). (b) A. Pardo, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, R.H. Espelosin y J.I. Fernandez-Alonso; *J. Mol. Str.* 142(1), 147-150, (1986). (c) A. Pardo, J.M.L. Poyato, E. Martín, J.J. Camacho y D. Reyman; *J. Luminescence* 46(6), 381-385, (1990). (d) A. Pardo, J.M.L. Poyato, E. Martín, J.J. Camacho, D. Reyman, M.F. Braña y J.M. Castellano; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 46(3), 323-328, (1989). (e) E. Martín y R. Weigand; *Chem. Phys. Lett.* 288(), 52-58, (1998).
- [18] (a) Y. Kubo, R. Toda, K. Yamane, T. Araki; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59(1), 191-199, (1986). (b) P.H. Mazzocchi, S. Minamikawa y P. Wilson; *J. Org. Chem.* 50(15), 2681-2684, (1985). (c) P.H. Mazzocchi, S. Minamikawa y P. Wilson; *J. Org. Chem.* 44(7), 1186 - 1188, (1979). (d) A. Calder, A.R. Forrester y R.H. Thomson; *J. Chem. Soc. (C)*, 512-516, (1969). (e) M.Lj. Mihailovic, Z. Maksimovic, D. Jeremic, Z. Cekovic, A. Milovanovic y Lj. Lorenc; *Tetrahedron* 21(6), 1395-1410, (1965). (f) P.H. Mazzocchi, C. Somich y H. Ammon; *Tetrahedron Lett.* 25(33), 3551-3554, (1984). (g) C. Somich, P.H. Mazzocchi y H.L. Ammon; *J. Org. Chem.* 52(16), 3614-3619, (1987). (h) D. Sek, A. Wanic, H. Janeczek, M.J.M. Abadie; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37(17), 3523-3529, (2000). (i) Q.-J. Liu, Y.-M. Shen, H.-Y. An, G. Grampp, S. Landgraf y J.-H. Xu; *Tetrahedron* 62(6), 1131-1138, (2006). (j) A. Takács, P. Ács y L. Kollár; *Tetrahedron* 64(6), 983-987, (2008).
- [19] (a) T. Philipova, I. Karamancheva y I. Grabchev; *Dyes and Pigments* 28(2), 91-99, (1995). (b) V.M. Shershukov, R.A. Minakova, A.I. Bedrik y Yu.N. Surov; *Chem. Heterocycl. Comp.* 40(4), 456-459, (2004) y referencias dentro de él.
- [20] (a) M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M.A. Martín-Luengo, V.M. Rotello, A.O. Cuello y J.F. Liebman; *Struct. Chem.* 11(1), 1-7, (2000). (b) M.V. Roux, P. Jiménez, M.Á. Martín-Luengo, J.Z. Dávalos, Z. Sun, R.S. Hosmane y J.F. Liebman; *J. Org. Chem.*, 62(9), 2732-2737, (1997).
- [21] (a) J. Gawroński, K. Gawrońska, P. Skowronek y A. Holmén; *J. Org. Chem.* 64 (1), 234-241, (1999). (b) J. Gawroński, M. Brzostowska, K. Kacprzak, H. Kołbon, P. Skowronek; *Chirality* 12(4), 263-268, (2000).
- [22] (a) K. Hasharoni, H. Levanon, S.R. Greenfield, D.J. Gosztola, W.A. Svec y M.R. Wasielewski; *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (42), 10228-10235, (1996). (b) S.R. Greenfield, W.A. Svec, D. Gosztola y M.R. Wasielewski; *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (28), 6767-6777, (1996). (c) K. Hasharoni, H. Levanon, S.R. Greenfield, D.J. Gosztola, W.A. Svec y M.R. Wasielewski; *J. Am. Chem. Soc.*, 117(30), 8055-8056, (1995). (d) D. Gosztola, B. Wang y M.R. Wasielewski; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 102(1), 71-80, (1996). (e) A. Niemz y V.M. Rotello; *J. Am. Chem. Soc.* 119(29), 6833-6836, (1997). (f) M. Gray, A.O. Cuello, G. Cooke y V.M. Rotello; *J. Am. Chem. Soc.* 125(26), 7882-7888, (2003).
- [23] H.-T. Li ; Z.-Q. Jiang, J. Zheng, X. Wang, Y. Pan, F. Wang, S.-Q. Yu; *Res. Chem. Intermed.* 32(1), 43-57, (2006).
- [24] R. Gschwind y E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* 62(4), 941-955, (1979).
- [25] (a) Joy E. Rogers, Sharon J. Weiss, and Lisa A. Kelly; *J. Am. Chem. Soc.* 122(3), 427-436, (2000). (b) J.E. Rogers, B. Abraham, A. Rostkowski y L.A. Kelly; *Photochem. Photobiol.* 74(4), 521-531, (2001).
- [26] (a) D.W. Cho, M. Fujitsuka, U.C. Yoon y T. Majima; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 190(1), 101-109, (2007). (b) D.W. Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U.C. Yoon, P.S. Mariano y T. Majima; *J. Phys. Chem.* 110(23), 11062-11068, (2006). (c) I. Carmichael y G. Hug; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, 54-, (1986).
- [27] S. Chatterjee, S. Pramanik, S.U. Hossain, S. Bhattacharya y S.C. Bhattacharya; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 187(1), 64-71, (2007).
- [28] (a) J.L.Gu. Coronado, E. Martín, L.A. Montero, J.L.G. Fierro, J.M. Garcia de la Vega; *J. Phys. Chem. A* 111(39), 9724-9732, (2007). (b) G.J.-F. Demets, E.R. Triboni, E.B. Alvarez, G.M. Arantes, P.B. Filho y M.J. Politi; *Spectrochim. Acta A* 63(1), 220-226, (2006).

MATERIALES Y TÉCNICAS

2.1 MOLÉCULAS ESTUDIADAS Y SOLVENTES

Tabla 1. Compuestos estudiados



Comp	R ₁	R ₂
1	-H	-H
14	-Et	-H
13	-(CH ₂) ₂ -NMe ₂	-H
12	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₂) ₄	-H
43	-(CH ₂) ₂ -NMe ₂	-NH-COMe(3)
4'3	-(CH ₂) ₂ -NMe ₂	-NH-COMe(4)
32	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₂) ₄	-OMe(3)
3'2	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₂) ₄	-OMe(4)
3'4	-Et	-OMe(4)

Todos los derivados, excepto los compuestos 1, 14, 13 y 12, fueron sintetizados por los laboratorios Knoll-Made S.A., algunas de ellas bajo patente^[1], según sus rutas de síntesis^[2]. El rango de concentraciones en los diferentes solventes fue del orden 10⁻⁴-10⁻⁶M. La nomenclatura de los compuestos sigue el patrón de dos dígitos correspondientes al radical R₂ y R₁ respectivamente. El patrón de dos dígitos es: X^αY donde α= ' (comilla simple) o Ø (vacío) para R₂ en posición 4 ó 3 respectivamente. X= 1 (derivados con R₂=-H), X=3 (derivados con R₂=-OMe) y X=4 (derivados con R₂=-NH-COMe); para Y=Ø (derivados con R₁=-H), Y=2 (derivados con R₁=-(CH₂)₂-N(CH₂)₄), Y=3 (derivados con R₁=-(CH₂)₂-NMe₂) y Y=4 (derivados con R₁=-Et). Los compuestos son:

Compuesto 1: La 1,8-naftalimida (1H-Benz[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona) utilizada fue de la marca Sigma (N1658) con pureza del 99%, CAS:81-83-4; Beil.:27, 527. Punto de ebullición: 276 - 303°C. Formula empírica: C₁₂H₇O₂N. Peso Molecular: 197.20g/mol.

Compuestos 14, 13 y 12: Son usados exclusivamente a nivel de modelos en los cálculos teóricos para aquellos compuestos en los que el radical R₂ aparece. De esta manera es posible extrapolar a partir de ellos la influencia de dicho grupo funcional.

Compuesto 3'4: Es la 4-metoxi-N-etil-1,8-naftalimida (1H-Benz[de]isoquinolina-1,3(2H)-diona-6-metoxi-2-etil). Se presenta con fuerte amarillo en metanol. Punto de ebullición: 197-201°C. Solubilidad: insoluble en agua, soluble en metanol y etanol. Formula empírica: C₁₅H₁₃O₃N. Peso Molecular: 255.29g/mol.

Compuesto 3'2: 4-metoxi-N,N-etilpirrolidina-1,8-naftalimida. Fórmula empírica: C₁₉H₂₀O₃N₂. Peso Molecular: 324.41g/mol.

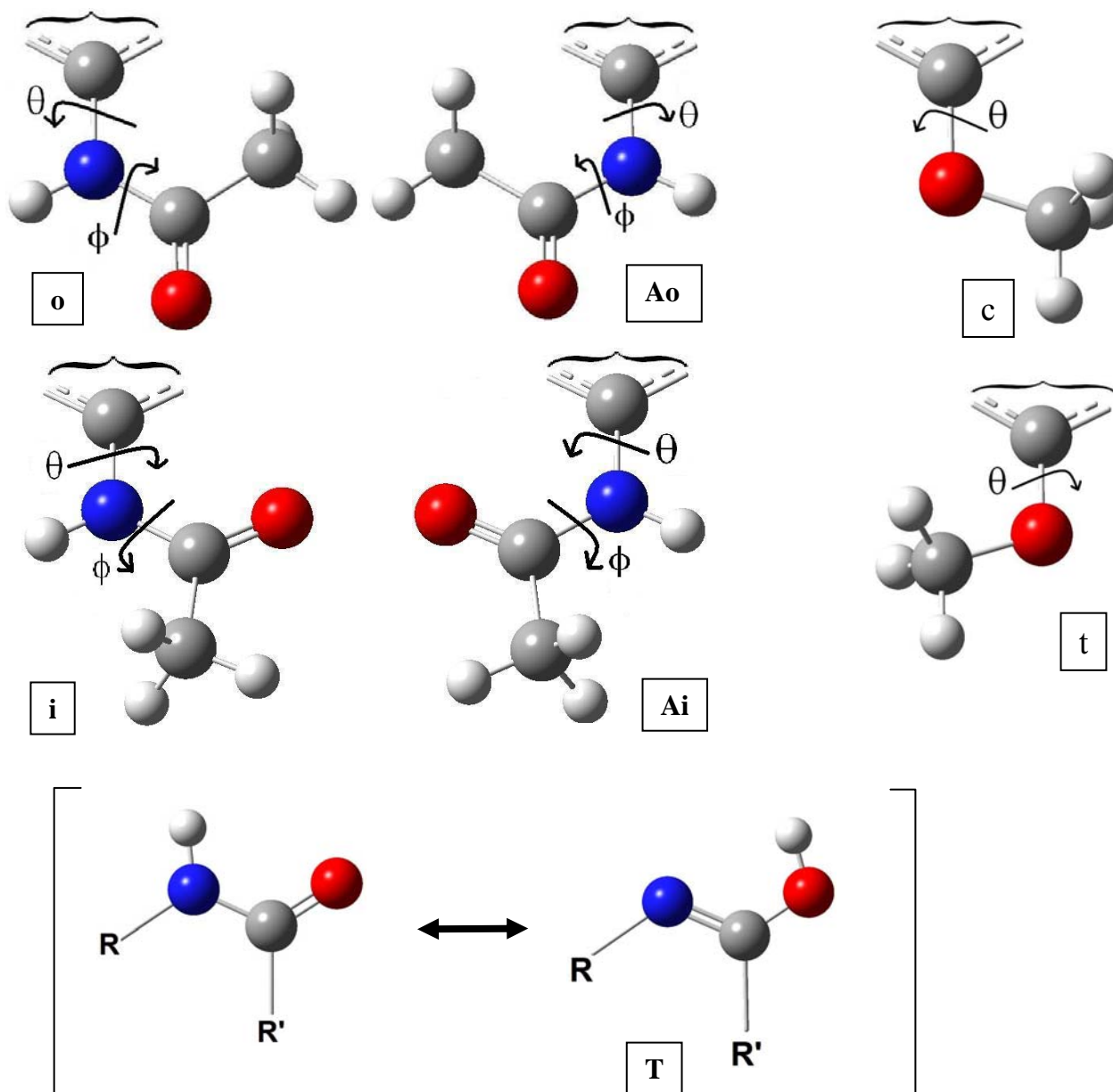
Compuesto 32: 3-metoxi-N,N-etilpirrolidina-1,8-naftalimida. Es un isómero de posición de la 3'2, con lo que su formula empírica y peso molecular son iguales a él.

Compuesto 4'3: 4-acetamida-N,N-etildimetilamina-1,8-naftalimida. Fórmula empírica: $C_{18}H_{19}O_3N_3$

Peso Molecular: 325.40g/mol.

Compuesto 43: 3-acetamida-N,N-etildimetilamina-1,8-naftalimida. Es el isómero de posición de la 4'3 por lo que peso molecular y formula empírica son idénticas a su homólogo

Por otra parte a efectos de posibles geometrías conformacionales y tautomerías se estudian los rotámeros de 4'3 y 43 (i, o Ai y Ao), las conformaciones para 3'4, 3'2 y 32 (c y t) y la tautómeros imida-imidol $R'-NH-C(=O)-R \leftrightarrow R'-N=C(-OH)-R$ de 1 (1T), 4'3 y 43 (oT y iT),. En la siguiente figura se muestran los ángulos de giro y representaciones:



Solventes

Los disolventes utilizados son:

Solvente	Grado	Marca
p-dioxano	Uvasol	Fluka & Riedel-de-Haën
H ₂ SO ₄	(0.1N)	Merk
Cl ₄ C	análisis	Merk
ciclohexano	Uvasol	Merk
Cl ₂ CH ₂	Uvasol	Merk
DMF	PAI	Panreac
MeCN	PAI	Panreac
AcH	PAI	Panreac
AcEt	PAI	Panreac

El H₂SO₄ se usó exclusivamente para acidificar las disoluciones del estándar de fluorescencia utilizado (β -carbolina). Los solventes ciclohexano, Cl₄C, DMF y AcEt se usaron exclusivamente para estudios sobre el efecto solvatocrómico, que se verá en el Capítulo 5 sección 5.. El AcH no se suele usar como tal solvente, pero sus disoluciones presentadas en la Tesis sirvieron como extrapolación de los efectos de acidificación total.

2.2 INSTRUMENTAL

Todo el instrumental utilizado en las medidas experimentales que se citan mas abajo se trató según el protocolo de mantenimiento para cumplir con las especificaciones que se dan para cada aparato o material de laboratorio.

Micropipeta y puntas desechables

La micropipeta Transferpette®, Tipo Digital es Pipeta monocal con cojín de aire como se muestra en la figura. Las especificaciones dadas por el suministrador^[3]:

Rango: 20-200 µL

Division: 1 µL

Exactitud(E): $\leq \pm 1.2 \mu\text{L}$ (0.6%)

$$E = \frac{\langle V \rangle - V_{\text{NOMINAL}}}{V_{\text{NOMINAL}}} \cdot 100$$

En caso de suciedades y control de daños tales como la hermeticidad (carcasa, punta del vástago de la pipeta, expulsor, émbolo, junta) se desmonto eventualmente el aparato y se limpió según las instrucciones de manejo. Para su posterior montaje se dejaron sus accesorios por lo menos 2 horas sin embalaje para atemperar.

El que posea una camisa aislante hace que el sistema de medida sea mas fiable y constante (limite inferior de exactitud). Las puntas se lavaron con acetona días previos al uso con el solvente o disolución. Las mismas son secadas al aire.

La comprobación de la exactitud de las medidas debe efectuarse para un control de volumen con agua destilada (1.0032 µL/mg) que deben de estar por debajo de los valores dado de fábrica. En dicha comprobación por análisis gravimétrico para un mínimo de 4 medidas no se mostraron discrepancias en las mismas.

Matraces aforados

Se utilizaron indistintamente matraces aforados con las siguientes características la mayoría de ellos de cuello ancho.

volumen	Ø_cuello(mm)	Tolerancia(± mL)
5 ml(topacio)	9 ± 1	0.04
10 ml	9 ± 1	0.04-0.06

donde la tolerancia es $\geq \frac{E(\%) + 2 \cdot CV(\%)}{100} \cdot V_{\text{NOMINAL}}$; $CV = \frac{s}{\langle V \rangle} \cdot 100$ es el coeficiente de variación y

$s = \left[\sum (X_i - \langle V \rangle)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ la desviación estándar. Dicha tolerancia es otra descripción de la exactitud en medidas volumétricas y representa la desviación máxima admisible del aparato respecto de valor nominal que en la práctica no se alcanza.

En todos los casos los matraces se limpiaron previamente, se enjuagaron en acetona y se secaron al aire o en estufa. En este último caso se dejaron al aire al menos 2h antes del uso para atemperarlos.

Cubetas de absorción y fluorescencia

Las cubetas de absorción (Hellma 100-QS) tienen las siguientes características:

Material Ventana:	Cuarzo SUPRASIL
Paso luz:	10 x 10 mm
Volumen:	3500 μ L
Dimensiones:	45 mm x 12.5 mm x 12.5 mm
Grosor base:	1.25 mm
Número de ventanas:	2
Tolerancia	$\geq \pm 0.01$ mm

Para las cubetas de fluorescencia (Hellma 101-QS) se tienen:

Material Ventana:	Cuarzo SUPRASIL
Paso luz:	10 x 10 mm
Volumen:	3500 μ L
Dimensiones:	45 mm x 12.5 mm x 12.5 mm
Grosor base:	1.25 mm
Número de ventanas:	4
Tolerancia	$\geq \pm 0.05$ mm

Se recomienda y así se hizo una limpieza exhaustiva, después del lavado con detergentes enjuagar con disoluciones de hipocloritos y ácido clorhídrico diluido (3-5%) previo al enjuague con disolventes orgánicos solubles en agua, como la acetona. En todo caso para un control de la limpieza y propiedades ópticas se deben dar los valores de absorbancia a 240nm para una cubeta de agua destilada frente a aire del material de cuarzo de 0.056.

Baño de ultrasonidos

Recipiente de doble cuerpo en acero inoxidable utilizado tiene las siguientes características suministradas por el fabricante (ELMA Transsonic T460):

Frecuencia ultrasónica:	35 kHz
Potencia de sonicación:	170 W
Volumen del tanque:	2.75 L
Dimensiones del tanque:	240 x 137 x 100 mm
Dimensiones del aparato:	265 x 180 x 215 mm
Peso del aparato vacío:	3.4 kg

Se usó para limpieza molecular, eliminando las impurezas, contaminantes y suciedad de las piezas o materiales ha limpiar. En algún caso también se utilizó como método eficaz de disolución de muestras que presentaban baja solubilidad.

Balanza

Las características de esta balanza analítica (Sartorius 2462) con dispositivo de prepesada son:

Alcance:	200 g
escala gradual:	≤ 1 g
escala micrométrica:	100 μ g
reproducibilidad:	50 μ g

Espectrofotómetro

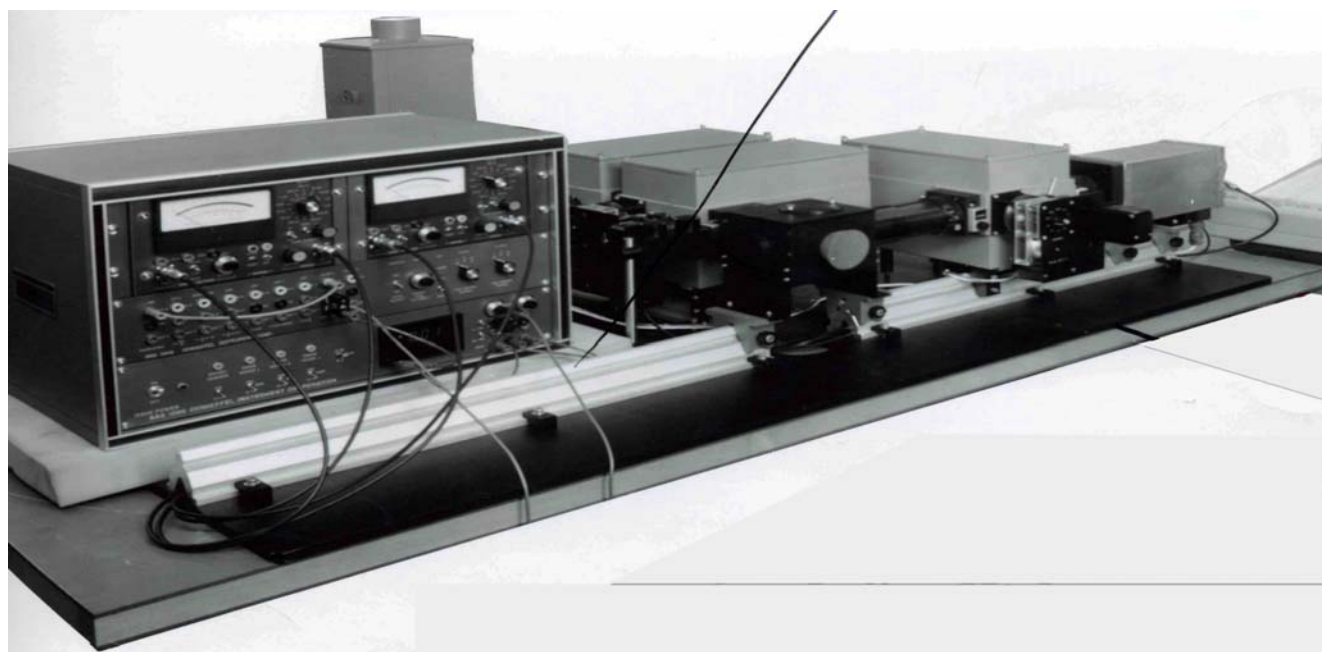


Las especificaciones completas del aparato Perkin-Elmer lambda 16 se dan en el Apéndice 1. La adquisición de datos se hizo a través del puerto RS-232C con el software integrado para PC: UV WinLab™ v2.8. Por futura conveniencia, hay que decir que el cambio automático de la lámpara de VIS a la de UV (ver características del aparato) en algunos casos muestra una especie de banda lorenciana claramente diferenciable, en torno a 300nm, que se considera como artefacto en los espectros realizados.



Las características del fluorímetro Shimadzu RF-1501 están dadas en el Apéndice 2. También la adquisición de datos fue a través del software para PC por puerto paralelo: GP-IB.

Dado que estas características no son a veces adecuadas para la observación de la fluorescencia de algunas concentraciones de las muestras, o bien se requieren muestras muy diluidas en las que los errores de concentración son grandes, se usó otro fluorímetro en estas situaciones.



El fluorímetro Schöffel^[4] RRS-1000, cuyas características pueden verse en el Apéndice 3, posee un fotómetro que permite medidas de fotocorriente en el rango $100\mu\text{A}$ - 100pA . Esto la hace versátil a distintas respuestas de fotomultiplicador, lo que permitió medir las muestras de fluorescencia de muy intensa a muy débil.

Las salidas digitales de los motores de los monocromadores y del fotomultiplicador^[5] se realizaron con el conversor analógico-digital directamente a PC (ver Apéndice 3). La calibración de los motores monocromadores se realizó por ajuste polinómico de orden 4 del Voltaje (V) vs longitud de onda (nm). El error cometido en la longitud de onda es del orden de $\pm 1\text{nm}$ tanto en el monocromador de excitación como en el de emisión.

2.3 TÉCNICAS Y MEDIDAS EXPERIMENTALES

En técnicas experimentales se describe la recogida de datos y su tratamiento. En la mayoría de los casos se diluyeron las disoluciones de concentración conocida en las cubetas. De esta manera la sistemática de obtención de espectros fue muy rápida y masiva; conociendo los volúmenes y concentraciones iniciales de cada muestra en la misma cubeta, permite sólo ocuparse del seguimiento de una nomenclatura para los ficheros recogidos. A continuación se describe como se hace esto para los espectros de absorción fluorescencia y excitación.

Por otro lado en todas las medidas se indica la procedencia del instrumental utilizado y el personal que, en cada caso, nos atendió para su realización o apoyo.

Absorción

Estos espectros se midieron en el laboratorio del C-II-101 del Departamento de Química-Física Aplicada de UAM.

La sistemática de obtención de espectros no se presta a detalle pues el propio software permite el nombramiento de ficheros de manera automática en los dígitos correlativos para un nombre dado previamente elegido (DXXX.DAT, donde XXX es el número de medida 000-050). Esto hace útil la utilización de programas (scripts) en el paquete de tratamiento de datos OriginPro que se describirán más abajo. En todos los casos los espectros se ordenaron en carpetas cuyo nombre son las fechas. Para el cálculo de coeficientes de extinción molar se utilizaron unos programas para la automatización en OriginPro. En el Apéndice 4 se pueden ver dichos "scripts".

Fluorescencia y excitación

Los espectros de fluorescencia y excitación con el Shimadzu RF-1501 y las medidas con el Schöeffel RRS-1000 se hicieron en los laboratorios C-II-101 y C-XIV-301, respectivamente del departamento de Química-Física Aplicada de la UAM.

De los ficheros generados por los fluorímetros (Shimadzu/Schöeffel), los binarios (*.SPC/*.PLW) y los ASCII (*.ASC/*.TXT), solo estos últimos son los que se utilizan en el paquete OriginPro; el resto solo son recargables en el software del fluorímetro correspondiente para revisar parámetros de la obtención de espectros en el propio software de adquisición de datos, y que tienen carácter de "backups". Por otro lado hay que describir en algún sitio la longitud de onda de excitación, en el caso de obtención de fluorescencia y la de emisión en el caso de excitación. La nomenclatura de los ficheros fue: QZNNNXXX o QZNNNXXX_<intensidad>. Donde Q es F para fluorescencia y E para excitación. Z representa A,B,...que son las acidificaciones sucesivas, o un 1,2,... si corresponden a diferentes fluorescencias. NNN representa al compuesto disuelto conforme a la **Tabla 1**. Los tres últimos caracteres XXX corresponden a la longitud de onda de excitación para F y de emisión para E. <intensidad> representa la intensidad utilizada en el Schoeffel RRS-1000 cuando es usado.

En el fluorímetro Shimadzu RF-1501 solo dos intensidades pueden recogerse: una 50 veces mayor (high) que la otra (low); por lo que el factor de escala para la descripción de los espectros recogidos no tiene problemas de factores de escala. En la mayoría de casos solo pudo registrarse con intensidad "low". Sin embargo la especificidad del Schoeffel RRS-1000, con hasta 13 factores de escalas (100µA-100pA), requiere una descripción en los ficheros de salida a tratar con OriginPro. Los ficheros ASCII de Schöeffel RRS-1000 poseen

entradas a tres columnas con lo que su importación se hizo a través de un filtro personalizado, para la automatización de resultados.

Tiempos de vida media de fluorescencia

Se midieron los tiempos de vida media de decaimiento de fluorescencia en los sistemas del departamento de Óptica de la UCM por mediación de la Dra. Rosa Weigand Talavera y en el laboratorio de espectroscopía láser del ISC (Institute of Structural Chemistry) de la Academia de Ciencias Húngara (Budapest) en colaboración con el Dr. László Biczók. En ambos sistemas de medida se utilizó el método de conteo de fotones correlacionado con el tiempo por deconvolución iterativa respecto a la fuente de excitación. Los parámetros estándar para estimar la bondad de la medida fueron el criterio de χ^2 y el de los residuos de Durbin-Watson. Sin embargo las fuentes de excitación fueron distintas: en el sistema de la UCM se usó una lámpara de H₂ con excitación en 360nm, una anchura (FWHM) temporal de 1.5ns y frecuencia del ciclo de repetición de 40kHz, mientras que el sistema húngaro constaba de un diodo láser con excitación en 400nm.

Fotoestabilidad

Las medidas realizadas en los laboratorios del departamento de Química-Física Aplicada del C-II y C-XIV, se registraron focalizando una lámpara de Xe de 150W sobre las disoluciones de los compuestos en DCM en celdilla de cuarzo de 10mm a distintos tiempos, comparan el cociente del máximo de absorbancia a los distintos tiempos, con la de tiempo cero en %.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Las medidas se hicieron en colaboración con el ICP-CSIC por mediación del Dr. José Luis García Fierro que generosamente atendió a la solicitud de realización dicha espectroscopia.

El análisis fue realizado en un espectrómetro VG Ecalab 200R con una fuente de rayos X MgK _{α} y un analizador electrónico semiesférico. Las muestras son colocadas en una superficie de cobre de 8mm de diámetro mediante un manipulador XYZ. La cámara de muestras se mantuvo bajo presión de $4 \cdot 10^{-9}$ mbar en toda la toma de datos. El área de análisis es de 2.4mm². El paso de energía del analizador es de 50eV para el cual la resolución del nivel interno de Au(4f_{7/2}) fue de 1.7eV (FWHM). Las energías de ligadura o enlace de todos los compuestos se tomaron usando la referencia del pico C_{1s} a 284.9 eV. Los espectros (que fueron tratados por descomposición gaussiana/lorenziana, 90/10, después de utilizar la línea base de Shirley) y las funciones atómicas (como áreas de pico normalizadas en base a factores de sensibilidad) se trataron con el programa XPS peak v4.1.

Resonancia Magnética Nuclear

Estas medidas se registraron en el SIDI (Servicio Interdepartamental de Investigación) de la UAM en un espectrómetro Bruker DXR500 a temperatura variable 173-308K para encontrar puntos de coalescencia en los derivados 4'3 y 43, que pongan de manifiesto equilibrios químicos de posibles tautomerías. Esta técnica se usó exclusivamente para discriminar especies moleculares con un ratio de 1/1000.

Emisión Láser

Las eficiencias de láser se registraron en colaboración con el grupo de Materiales láser e interacciones del Departamento de Química Láser del Instituto de Química-Física Rocasolano (IQFR) bajo la dirección del Dr. Ángel Costela. El posible sistema de láser de colorante objeto de estudio, utiliza el tercer armónico ($\lambda/3$ ó 3ν) del pico a 1064nm láser IR Nd:YAG como fuente de bombeo transversal, con potencias de 4.9 y 2.1 mJ/pulso, anchura temporal (FWHM) de 8 ns/pulso y repetición de 1.25 Hz. La cavidad resonante consistió en un espejo de aluminio del 90% de reflectividad y una de las caras de la cubeta como final de cavidad. Las eficiencias de láser se obtuvieron como cociente en % de la energía de emisión de la muestra frente a la energía de la fuente excitatriz ambos medidos con un joulómetro de exactitud 10%. A efectos de minimizar los errores debidos a fluctuaciones pulso-pulso para cada medida se promedió sobre alrededor de 10 pulsos. Las concentraciones umbral de los colorantes están en torno a $(2-5) \cdot 10^{-3} \text{M}$ en DCM.

2.4 HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES

En esta última sección se hace una breve descripción del “software” empleado. Solo se muestran los paquetes de cálculo o subprogramas de ellos y en algunos casos el desarrollo de programas propios generados para personalizar la ejecución. En el capítulo de “Métodos teóricos” se darán más pormenorizadamente las bases conceptuales utilizadas en estas herramientas.

OriginPro v7.5^[6].

Para el tratamiento de todos los datos, tanto experimentales como teóricos, y la generación de gráficas se usó dicho paquete, en integración con ciertos programas (scripts de LabTalk v7, un tipo de lenguaje orientado a objetos para C en tiempo de ejecución). Ver apéndice 4.

Hyperchem v7.5^[7].

Se utilizó para los cálculos a nivel semi-empírico ZINDO/S. Su potente interfaz gráfico permitió la manipulación sobre todos los cálculos semiempíricos utilizados en esta Tesis. Se emplearon ciertos programas (scripts) que permiten la automatización de los cálculos sin intervención del usuario.

NDOL2005 v4.0^[8a].

Este programa, desarrollado por el Dr. Luis Alberto Montero Cabrera de la Universidad de la Habana, es el ejecutable usado para cálculos semiempíricos del tipo CNDOL. Este paquete además permite otras metodologías, tales basadas en INDO(L) y CNDO, que no se usaron.

MOPAC v6.2^[9].

Es una adaptación del MOPAC v6^[9a] hecha también por el mismo autor para utilizar los ficheros de salida con el programa Q3.exe y los de entrada a partir de los de salida de GRANADA.exe. Se usó extensivamente para cálculos de energía y optimización con los también semiempíricos AM1 y PDDG/MNDO.

GRANADA^[8b] y Q3^[8c]

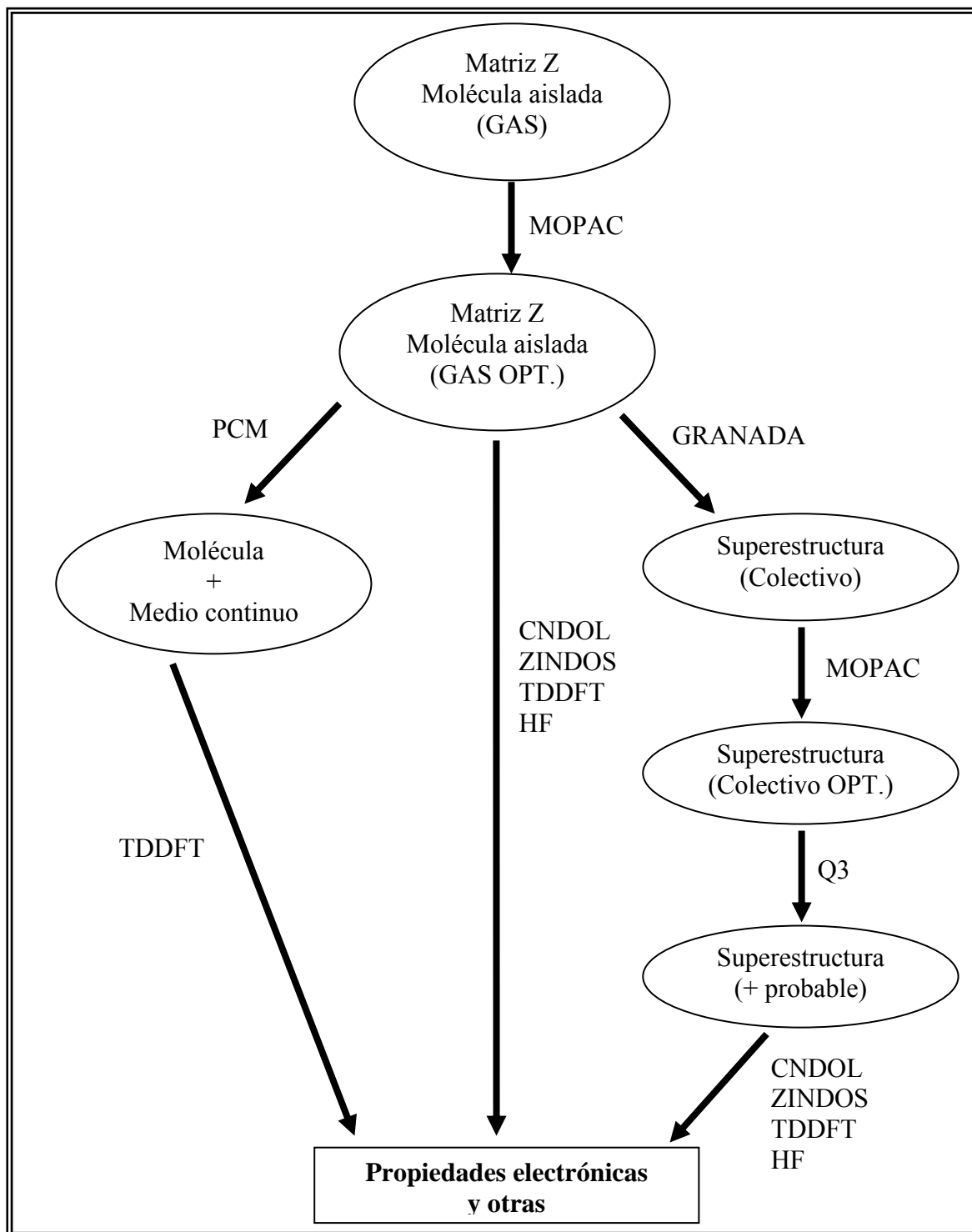
Desarrollados también por Dr. Montero. GRANADA para distribuir aleatoriamente las moléculas de disolvente en torno del soluto considerado. Sus ficheros de salida son los que proveen a MOPAC v6.2 sus ficheros de entrada. Con Q3 se evalúan las funciones de partición termodinámico-estadística de los clúster, antes optimizados por las metodologías semiempíricas consideradas, en un colectivo canónico. Con los ficheros de salida de MOPAC v6.2, ya optimizadas las moléculas, se calculan las propiedades macroscópicas de equilibrio tales como energías libres y otras funciones termodinámicas de interés en sus correspondientes ficheros de salida estándar.

Gaussian 03 Rev D.01^[10].

Los cálculos utilizados en este paquete son los relativos a funcionales de densidad (DFT y TDDFT) y de Hartree-Fock (HF), con y sin efectos continuos de solvente (PCM), con sus parámetros (keyword) correspondientes^[11]. Su ejecución se realizó por conexión al CCCFC (Centro de Computación Científica de la Facultad de Ciencias) a través de cuentas de cálculo^[12] por la red de la UAM^[13]. En este paquete de cálculo hay

un subprograma^[11e] que permite el manejo de los ficheros de salida referentes a la visualización de los orbitales. Estos ficheros se llevaron al paquete GaussView v3.07 para la transformación de los ficheros de imagen a formatos estándar.

En el **Esquema 1** se muestra del procedimiento de calculo seguido, con los paquetes utilizados o subprogramas de los mismos. En todos ellos se parte de las matrices Z como datos de entrada en fase gas para ir generando (indicado con las flechas) todos los otros datos de entrada-salida. Sobre las flechas se indica el tipo de cálculo que lleva asociado uno o varios de los paquetes o subprogramas vistos anteriormente:



Esquema 1. Descripción de la ruta computacional seguida en la Tesis.

APÉNDICE 1*

Principle:	Double-beam, ratio recording, UV-Visible Spectrophotometer with microcomputer electronics, video display and soft key operating system. Optional printer/plotter for recording spectra, ordinate/abscissa axes, data printout, and parameter listing.
Optics:	All reflecting optical system with holographic grating monochromator (1440 l/mm). Prealigned tungsten-halogen and deuterium sources. Side window multiplier detector. 10 cm beam separation. Optional: Double grating monochromator optics with concave holographic grating (600 l/nm) as fore monochromator.
Wavelength Range:	190-900 nm
Stray Light:	< 0.02 % at 220, 340 and 370 nm. With optional double grating monochromator <0.0005 % at 220 nm, < 0.0002 at 340 and 370 nm. Measured at 2 nm bandpass, 2 s response).
Photometric Accuracy:	±0.3 nm
Photometric Repeatability:	± 0.1 nm
Bandpass:	Step variable slit selection via soft key, 0.25, 1, 2, 4 nm at 656.1 nm
Absorbance Zero Stability:	< 0.0005 A per hour, after warmup (340 nm, 4 nm bandpass, 5 s response).
Baseline Flatness:	± 0.001 A (200-850 nm, 4 nm bandpass, 2 s response, 60 nm/rmin, air vs air)
Video Display:	300 mm diagonal.
Keyboard:	8 soft keys, Line, Page, GO TO λ , GO TO Peak, Background Corrector, CE/?. Numerical keys, Chart forward/reverse, Run/Stop
Digital Outlet:	Optional F15 232C bidirectional
Recorder Outlet:	0-1 V full scale, remote start/stop (not provided with printer/plotter)
Power	1
Requirements:	100/115/1200/220/230/240 VAC; 50/60 Hz; 400 VA.
Dimensions:	990 mm x 520 mm x 610 mm. (WxHxD)
Weight:	approx. 50 kg
Video	
Status Display:	Date, Time, Wavelength (4 large digits with resolution 0.1 nm). Photometric value (4 digits) 0.0 to 200.0 % T, -3.000 to 3.000 Absorbance, 0.000 to 9999 Concentration Method, Status
Methods:	Time Drive, Scan, Wavelength Program, 6 Safe Methods (Opt.). Cell Programmer (opt): Six sample and six reference positions, water jacketted, individual ordinate scale expansion
Safe Method (opt):	Stores six complete seta of operating parameters.
Time Drive Mode Parameters selectable by "soft" keys:	
Ordinate Modes:	%T, A, CONO
Response	
(98 % f.s.d.):	Automatic (dependent upon slit), or manually selectable 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 s
Lamp:	Automatic source change at selectable waveiength; manual selection of UV or VIS lamp
Repetitive Mode:	0 - 99 cycles, 0.00 - 99.99 min cycle time.
CONC	
Calibration:	Entry of either K-factor or one or two standards
Recorder Mode:	Chart Recorder; Continuous, Bar; Printer/plotter: Serial, Overlay, Bar, Alphanumeric printing.

Recorder Ordinate

Scale Expansion: 0.000 %T - ± 9999 %T, 0.000 - 9999A. 0.000 - 9999 CONC. Automatic scale change (pen repositioning at overrange)

Chart Speed: Chad Recorder: Start/Stop of paper advance. Printer/Plotter: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mm/min

Result Listing On video display, 28 lines with sample number, cycle, abscissa, ordinate when one cell is measured. 14 lines with sample number, cycle, abscissa, ordinate when cell programmer is used.

Scan Mode Parameters selectable by "soft" keys:

Ordinate Modes: % T, A, 1st-4th Derivative of Absorbance, Energy

Scan Speed: Manually selectable, 7.5, 30, 60, 120, 240, 480 nm/min

Response

(98 f.s.d.): Automatic (dependent upon scan speed) or manually selectable, 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 s

Lamp: Automatic source change at selectable wavelength; manual selection of UV or VIS lamp

Repetitive Scan: 0 -99 cycles, 0.00 - 99.99 min cycle time

Wavelength

Increment: Automatic (dependent upon sfit), or manually selectable 1, 2, 3, 4, 6, 8 or 10 nm for derivative sensitivity setting

Peak Treshold : Selectable for peak table

Recorder Mode: Chart Recorder: Serial Printer/Plotter: Serial, overlay, 4 dashed line modes, automatic change of dashed line, alphanumeric printing

Recorder Ordinate

Scale Expansion: 0.000 - 9999 %T, 0.000 - 9999A, 0.000 - 9999 CONO, 0.000 - 9999. Derivative, automatic scale change (pen repositioning at overrange)

Scan Limits Upper and Lower limit between 190.0 and 900.0 nm

Recorder: Chart Recorder: Start/Stop of paper advance

Abscissa Format: Printer/Plotter: 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 nm/cm

Wavelength Program Mode Parameters selectable by "soft" keys

Ordinate Modes % T, A

Response

(98 % f.s.d.): Automatic (dependent upon sil); manually selectable, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10s

Lamp: Automatic source change at selectable wavelength; manual selection of UV or VIS lamp

Repetitive Mode: 0-99 cycles, 0.00-99.99 min cycle time.

Recorder Mode: Chad Recorder. Continuous, Bar. Printer/Plotter: Continuous, Bar, Alphanumeric printing

Recorder Ordinate

Scale Expansion: 0.000 - ± 9999 %/07, 0.000 - 9999A. automatic scale change (pen repositioning at overrange).

Abscissa 6 abscissa values corresponding to above times.

Chart Speed: Chart Recorder: Start/Stop of paper advance Printer/Plotter: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mm/min

Result Listing: On video display, 28 lines with sample number, cycle, abscissa, ordinate when one cell is measured. 14 lines with sample number, cycle, abscissa, ordinate when cell programmer is used.

* Especificaciones facilitadas electrónicamente por la casa suministradora.

APÉNDICE 2

SPECIFICATIONS

- ☐ Light source: Xenon lamp, 150 W, Ozone resolving type lamp housing
- ☐ Excitation/emission monochromators: Concave, non-aberration, blazed holographic grating, F/2.4, 900 grooves/mm
- ☐ Wavelength scale: 220 ~ 900 nm and 0 order
- ☐ Measuring wavelength range: 220 ~750nm and 0 order as standard 220 ~900nm and 0 order optionally
- ☐ Spectral bandwidth: Choice of 10 nm and 20 nm in both excitation and emission sides
- ☐ Wavelength accuracy: ± 5 nm
- ☐ Light source compensation: Dynode feedback system with monochromatic light monitoring function
- ☐ Sensitivity: The S/N ratio is 300 or higher for the Raman lines of distilled water (350 nm excitation wavelength, 10 nm spectral bandwidth, and 2-second response)
- ☐ Wavelength scanning speed: 4-step selection of SUPER, FAST, MEDIUM, and SLOW, (about 3,700 nm/min. at SUPER)
- ☐ Wavelength slewing speed: About 30,000 nm/min.
- ☐ Response: Choice of 0.02, 0.03, 0.1, 0.25, 0.5, 2, and 8 seconds for 98% of full scale
- ☐ Sensitivity selection: 2-step selection of HIGH and LOW (The sensitivity at HIGH is about 50 times that at LOW.)
- ☐ Detector: Photomultiplier tube for both excitation and emission sides
- ☐ Display: Backlit liquid crystal display, 320×200 dots
- ☐ Interface: RS-232C interface, and interfaces for printer (Centronics type), autosampler, sipper, and IC card drive
- ☐ Dimensions and weight: 500W×400D×255H mm, 23 kg
- ☐ Power requirements: 100/120/220/240 V, 400 VA
- ☐ Operational temperature range: 10 ~ 35°C
- ☐ Operational humidity range: 40~80% (Below 70% with temperature higher than 30°C.)

APÉNDICE 3

Todos los módulos del fluorímetro son de la casa Schöeffel Instruments Inc.^[4] se detallan a continuación:

Monocromadores (GM 252): 2 de excitación + 1 de emisión las velocidades de barrido se realizan a través de dos motores, una para los monocromadores de excitación y otro para el monocromador de emisión (GMA 201). Otras características son:

apertura f3.0
d. focal 25cm
rango 180-800nm
slit 0.01-6.00 ± 0.002 mm
anchura espectral 3.3nm/mm (en el slit)
v. barrido 0.2, 0.4, 1, 2, 4, 10, 20, 40, 100 y 200 nm/min

Lampara de Xe de 1000W (Hanovia 976C-1).

El fotómetro (M 460) permite la conexión de fotomultiplicadores con las siguientes características:

Voltaje dinodo <2000V

Intensidad de línea de dinodos <5mA

Rango de intensidades de salida: 0, 100μA, 30μA, 10μA, 3μA, 1μA, 300nA, 100nA, 30nA, 10nA, 3nA, 1nA, 300pA y 100pA.

La cámara refrigerada del tubo fotomultiplicador es de la casa Products For Research Inc.^[5] (TE-104RF) para objetivos de 6" compatible con fotomultiplicadores de 2". El tubo fotomultiplicador es un S-20 PMT (9558QA; Thorn-EMI Gencom Inc., Fairfield, NJ).

El sistema de refrigeración fue regulable a través de una electroválvula en el conducto del agua.

La adquisición de datos analógico-digital se obtuvo a través del software (Pico ADC-11/12 bits) para el circuito integrado por el Segainvex (Servicios generales de apoyo a la investigación experimental) de la UAM para cuatro canales de entrada-salida. Las especificaciones dadas son:

canales < 11 de 12 bits.
Rango 0 to 2.5V con protección de sobretensión.
precisión ±0.5%
sensibilidad 2.5V/2¹² ~ 0.0006
muestreo 10kHz.
conector IN D25 hembra con impedancia >1MegaOhmios.
conector a PC D25 macho a puerto paralelo con impedancia 1-3KΩ según PC.
Outputs 1 (digital)
software PicoLog, PicoScope para Windows (3.x, 95/98, NT/2000)

APÉNDICE 4

A continuación se presentan los programas diseñados para la automatización de procedimientos descritos más arriba.

Programa para crear un solo worksheet en la que las etiquetas de columna corresponden a los nombres de fichero y los datos de las columnas son las 2ª columnas de datos del fichero.

```
01    v=1;
02    getstring (1er wks) D1xx [Enter label];
03    // %p=%o[%B,3]; //para D0xx
04    %p=%o[%B,2]; //para D1xx
05    ii=%o[%B,>'D'];
06    getstring (wks tot) Abso1 [Enter label];
07    getnumber (No. col) v (columnas para %B);
08    for(i=1;i<=v;i++){
09        %f=%p$(i+ii-1);
10        %B!wks.addCol();
11        %f!wks.colSel(2,1);
12        %f!wks.copy(Z,2);
13        %B!wks.paste(Z,$(wks.nCols),1);
14    //    %B!wks.col$(wks.nCols).label$=%o[%p,'0']$(i+25);
15        %B!wks.col$(wks.nCols).label$=A$(i+4); //para acido
16    };
17    // %B!wks.col$(2).label$=%o[%B,>'A'];
18    // window -r %B Abs%o[%o[%B,%o[%B]],>'A']x;
19    // run f:\espectros\16_12_05\Abs_1_col's.ogs;
```

Programa que permite calcular las concentraciones del compuesto correspondiente y servirán como primera columna en el worksheet para los ajustes del coeficiente de extinción molar

```

01  v=1;
02  n=-1;
03  nn=0;
04  %q="D";
05  %B="";
06  %j=" 8 12 24 25 26 28";// los repetidos
07  getstring (1er wks) Dxxx [Enter label];
08  %p=%B;
09  ii=%[%B,>'D'];
10  getstring (wks tot) Abso43 [Enter label];
11  getnumber (No. col) v (last data of Dxxx);
12  getnumber (No. col) w (data of Dxxx for acid);
13  create.wksName$=%B;
14  create.wks(A);//columna de lambdas
15  %B!wks.col1.format=1;//numeric
16  %B!wks.col1.type=4;//X
17  %p!wks.colSel(1,1);
18  %p!wks.copy(Z,1);
19  %B!wks.paste(Z,1,1);
20  for(i=ii;i<=v;i++){
21      if (i<10) %p="D00";
22      else if (i>=100) %p=%[%p,2];
23      else %p="D0";
24      %f=%p$(i);
25      if (i==w) {%q="DA";nn=n+1-(w-ii);};//para acido
26      %B!wks.addCol();
27      %f!wks.colSel(2,1);
28      %f!wks.copy(Z,2);
29      %B!wks.paste(Z,$(%B!wks.nCols),1);
30      if (i==%[%j,#n+2]) n++;
31      j=i-ii-(n-nn);
32      %B!wks.col$(%B!wks.nCols).label$=%q$(j);
33  };
34  //run f:\espectros\29_3_06\Abs_43.ogs;

```

REFERENCIAS

- [1] M.F. Braña, J.M. Castellano y C. R. Roldan, Patente Española Nº 410, 740 (1973), CA. 86, 106236, (1977).
- [2] M.F. Braña y A. Ramos; *Curr. Med. Chem. – Anti-Cancer Agents*, 2001, 1(3), 237-255.
- [3] <http://www.brand.de/es/index.html>.
- [4] Esta casa fue comprada finalmente por la compañía Perkin Elmer Corp.
- [5] <http://www.photocool.com/index.htm>
- [6] <http://www.originlab.com/>
- [7] <http://www.hyper.com/>
- [8] (a) L.A. Montero, L. Alfonso, J.R. Alvarez, E. Perez; *Int. J. Quantum Chem.*, 37(4), 465-483, (1990), versión 4.0 de 2005. (b) Desarrollado por Luis A. Montero en la Facultad de Química, Universidad de La Habana (Cuba) y en la Universidad de Granada, Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Granada (España), revisión de junio de 2000. (c) También de L.A. Montero y E. Sánchez, Universidad de La Habana Roberto Cruz, ISCTN La Habana, revisión de febrero de 2001.
Los tres paquetes están disponibles en <http://karin.fq.uh.cu>.
- [9] (a) MOPAC v6 que es un programa original de J.J.P Stewart (http://www.ccl.net/cca/software/MSDOS/mopac_for_dos/mopac6/index.shtml). La versión 6.2 es para PC desarrollada por el Laboratorio de Química Teórica y Computacional de la Universidad de La Habana, 1997.
- [10] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. <http://www.gaussian.com/> y diferentes links anidados
- [11] (a) http://www.gaussian.com/g_ur/k_dft.htm; (b) http://www.gaussian.com/g_ur/k_td.htm; (c) http://www.gaussian.com/g_ur/k_hf.htm; (d) http://www.gaussian.com/g_ur/k_scrf.htm; (e) http://www.gaussian.com/g_ur/u_cubegen.htm.
- [12] Las cuentas consumieron un tiempo asignado al proyecto de cálculo intensivo CALNAFTAL bajo dirección de la Dra. Esperanza Martín García y en casos particulares el del proyecto MOLMAT bajo la dirección del Dr. José Manuel García de la Vega.
- [13] Para la conexión al equipo remoto desde un entorno Windows XP sp2, se utilizaron programas de distribución gratuita y código libre: de protocolo SSH PuTTY v0.58 y para la transferencia de ficheros winSCP v3.7.4.271.

3 TEORÍA GENERAL

En este capítulo se incluyen definiciones, deducciones y ecuaciones de la teoría sobre la que descansa las formulaciones de las técnicas y métodos que se desarrollan y utilizan en esta Tesis. Como ya se dijo en la introducción, este desarrollo se basa en materiales de referencia expuestos de manera original, y enfocados a los aspectos preeliminares aquí tratados. Primeramente se describen aspectos sobre las propiedades de absorción y fluorescencia como interacción radiación-materia; se definen conceptos como fuerza de oscilador, probabilidades de transición, rendimientos cuánticos, autoabsorción, etc. Seguidamente se exponen modelos independientes para analizar el efecto solvatocrómico de las interacciones soluto-solvente, desarrollando las ecuaciones que luego se utilizarán en la sección de resultados experimentales. Este desarrollo general se hace con la perspectiva de su utilización en investigaciones futuras. Finalmente se generalizan parámetros y descripciones de modelos para láseres de colorante; como ganancia y eficiencias láser, etc. Por ello se considera esta parte como la introducción teórica básica de la Tesis.

3.1 Evolución de un sistema en el tiempo y propiedades de absorción y emisión

Tomando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en la que se considera la interacción radiación-materia de tipo dipolar, puede escribirse^[1]:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi &= H\psi \\ H &= H_0(\vec{r}) + H'(\vec{r}, t) \\ H' &= -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = \mu \cdot E \cdot \cos(\omega t) \end{aligned} \quad [1]$$

donde $\partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}$ y la interacción dipolar en el Hamiltoniano perturbado H' como producto escalar entre el momento dipolar oscilante $\vec{\mu}$ y el campo eléctrico \vec{E} . Sus soluciones son de la forma:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \cdot \phi_n^0(\vec{r}) \cdot e^{-\left(\frac{iE_n^0}{\hbar}\right)t} \quad [2]$$

Con las condiciones iniciales para la función de onda $\psi(\vec{r}, t)$ y los coeficientes de expansión $c_n(t)$ para un estado estacionario:

$$\psi(\vec{r}, 0) = \phi_n^0(\vec{r}) \rightarrow c_i(0) = \begin{cases} 0 & i \neq n \\ 1 & i = n \end{cases} \quad [3]$$

$$H_0(\vec{r})\phi_n^0(\vec{r}) = E_n^0\phi_n^0(\vec{r}) \quad [4]$$

Se obtienen los $c_m(t)$ como:

$$dc_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mn} \cdot e^{-\left(\frac{i\omega_{mn}}{\hbar}\right)t} dt \quad [5]$$

dónde se define la frecuencia angular $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ y elemento de matriz del Hamiltoniano perturbado $H'_{mn} = \langle \phi_m^0(\vec{r}) | H' | \phi_n^0(\vec{r}) \rangle$.

La probabilidad de transición entre dos estados electrónicos, de n a m , viene dada por el coeficiente al cuadrado:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |c_m(t)|^2 \quad [6]$$

En la aproximación dipolar se ha considerado que $\vec{\mu}$ es paralelo a \vec{E} ; cuya validez se cumple a primer orden en el desarrollo multipolar.

Así:

$$P_{n \rightarrow m}(t) \sim |E|^2 \cdot \frac{\langle m | \mu | n \rangle^2}{4\hbar^2} \cdot \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad [7]$$

Por la aproximación resonante $\omega_{mn} \sim \omega$ la probabilidad de transición puede escribirse:

$$P_{n \rightarrow m}(t) \sim |E|^2 \cdot \frac{\langle m | \mu | n \rangle^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{mn} \pm \omega)t}{2} \right]}{(\omega_{mn} \pm \omega)^2} \quad [8]$$

donde el signo (+) es para la emisión; y el signo (-) para la absorción y para $\omega_{mn} = \pm \omega$ (resonancia):

$$\frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{mn} \pm \omega)t}{2} \right]}{(\omega_{mn} \pm \omega)^2} \sim \frac{t^2}{4} \quad [9]$$

que da una probabilidad de transición lineal con t^2 .

Por otro lado podemos desarrollarla mediante la propiedad de funcional de la delta de Dirac:

$$\frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{mn} \pm \omega)t}{2} \right]}{(\omega_{mn} \pm \omega)^2} = \frac{2}{\pi t} \cdot \underbrace{\frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{mn} \pm \omega)t}{2} \right]}{(\omega_{mn} \pm \omega)^2}}_{\delta_{\frac{t}{2}}(\omega_{mn} \pm \omega)} \cdot \frac{\pi}{2} t = \frac{\pi}{2} t \cdot \delta_{\frac{t}{2}}(\omega_{mn} \pm \omega) \quad [10]$$

$$\delta(\omega_{mn} \pm \omega) = \lim_{\frac{t}{2} \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{\frac{t}{2}}(\omega_{mn} \pm \omega) \cdot d\omega = 1$$

La probabilidad de transición total puede considerarse como una distribución normalizada para la densidad de energía, considerando el vector de Poynting $S(\omega)$ (producto vectorial entre el campo eléctrico \vec{E} y el campo magnético \vec{B}) para la radiación incidente no monocromática y no coherente:

$$I(\omega) \equiv \langle \vec{S}(\omega) \rangle_t = c^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \langle \vec{E} \wedge \vec{B} \rangle_t = \frac{c \cdot \epsilon_0 \cdot E^2}{2} \rightarrow \rho(\omega) = \frac{I(\omega)}{c} = \frac{\epsilon_0}{2} E^2$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= E \cdot \cos(\omega t) \vec{i} \\ \vec{B} &= \frac{E}{c} \cdot \cos(\omega t) \vec{j} \end{aligned} \right\} \rightarrow |\vec{E} \wedge \vec{B}| = \frac{E^2}{c} \cdot \cos(\omega t) \quad [11]$$

De esta manera se obtiene:

$$P_{n \rightarrow m}^T(t) = \int_0^\infty P_{n \rightarrow m}(t; \omega) \cdot d\omega = \frac{2 \langle m | \mu | n \rangle^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) \cdot \delta_t(\omega_{mn} \pm \omega) = \underbrace{\frac{\pi \langle m | \mu | n \rangle^2}{\epsilon_0 \hbar^2}}_{C_{mn}} \cdot \rho_{mn} \cdot t \quad [12]$$

Donde hemos hecho uso de la propiedad de la delta: $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) \cdot \delta(\omega_{mn} \pm \omega) d\omega = \rho(\omega_{mn}) \equiv \rho_{mn}$

Estas probabilidades de transición pueden deducirse independientemente a través de los coeficientes de Einstein que se basan en argumentos puramente estadísticos.

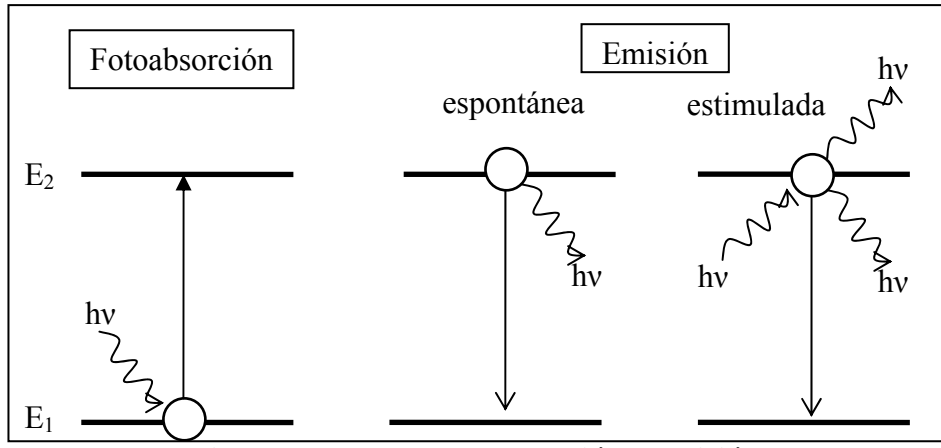


Figura 1. Procesos de absorción y emisión.

Para la fotoabsorción, emisión estimulada y para la emisión espontánea (ver **Figura 1**) los cambios de densidad material entre los estados con poblaciones N_1 y N_2 son, respectivamente:

$$\dot{N}_1 = B_{12} \cdot N_1 \cdot I(\omega) \quad [13]$$

$$\dot{N}_1 = B_{21} \cdot N_2 \cdot I(\omega) \quad [14]$$

$$\dot{N}_1 = B'_{21} \cdot N_2 \quad [15]$$

Donde $I(\omega)$ es la intensidad de la radiación y las B_{ij} (con o sin prima) son las probabilidades unitarias de los procesos o coeficientes de Einstein.

En el equilibrio térmico tenemos un balance basado en el principio de la equiprobabilidad de los procesos; que en realidad es un caso particular de un balance para procesos de Markov reversibles o de probabilidades de transición simétricas^[2]:

$$(B_{21} \cdot N_2 - B_{12} \cdot N_1) \cdot I(\omega) + B'_{21} \cdot N_2 = 0 \quad [16]$$

Además tenemos la distribución de equilibrio de las energías, E_i , (Maxwell-Boltzmann) y de los fotones (Planck):

$$\frac{N_i}{N} = g_i \cdot \frac{e^{-\left(\frac{E_i}{KT}\right)}}{Z} \quad [17]$$

$$I(\omega) = \frac{i(\omega)}{e^{-\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)} - 1} \quad [18]$$

$$i(\omega) = \frac{2\hbar \cdot \omega^3}{\pi c^3} \quad [19]$$

dónde Z es la función de partición termoestadística. Volviendo a la ecuación [16] tenemos:

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2} \quad [20]$$

$$\frac{B'_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2} \cdot i(\omega) \quad [21]$$

Comparando la ecuación [12] por unidad de tiempo (ya que es una probabilidad total) con la ecuación [13] obtenemos:

$$\dot{N}_1 / N_1 \equiv P_{n \rightarrow m}^T(t) / t = c \cdot \rho(\omega) \cdot B_{12} \quad [22]$$

que debe ajustarse a las dimensiones de [12]. A partir de la ecuación [22] se obtienen todos los coeficientes de Einstein.

Otro parámetro interesante es la fuerza del oscilador^[3], que se usa como medida de la fuerza relativa de las transiciones electrónicas en un sistema atómico-molecular y como método de comparación entre ellas. Con él también pueden calcularse otros parámetros, como coeficientes de absorción y emisión espontánea y momentos dipolares, para determinar la validez de los modelos teóricos. El concepto de fuerza del oscilador deriva de un modelo electromagnético clásico, en el que los electrones de un átomo tienen distinta interacción con el núcleo. Éstas, pueden considerarse como un dipolo oscilante de campo eléctrico amortiguado $E(t) = E \cos(\omega t)$ con frecuencia natural ω_0 descrito por la conocida ecuación diferencial:

$$\ddot{x} + 2\beta\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{eE}{m_e} \cos(\omega t) \quad [23]$$

Considerando la solución estacionaria ($t \rightarrow \infty$ para eliminar la parte transitoria):

$$x(t) = \frac{eE}{m_e \left[(2\beta\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \cos \left[\omega t - \tan^{-1} \left(\frac{2\beta\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \right] \quad [24]$$

La potencia total promedio se define como:

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{dW}{dt} = (eE) \dot{x}(t) \cos(\omega t) \\ dW &= \vec{F} \cdot d\vec{x} = eE(t) \frac{dx}{dt} dt \end{aligned} \right\} \rightarrow \langle P \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} P dt = \frac{(eE\omega)^2 \beta}{m_e \left[(2\beta\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2 \right]} \quad [25]$$

Ahora podemos definir la potencia total absorbida sobre todas la frecuencias ω a través de su distribución uniforme y sabiendo que la superposición de cada componente espectral de E es debido a que la solución $x(t)$ es lineal.

$$\langle P_T \rangle = \int P_\omega d\omega = \int \frac{(eE\omega)^2 \beta}{m_e \left[(2\beta\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2 \right]} d\omega = \frac{\pi (eE)^2}{4m_e} \quad [26]$$

En el caso de tener N osciladores cuánticos por unidad de volumen, por el principio de correspondencia podemos considerar que cada transición actúa como un oscilador parcial con fuerza (de oscilador) f :

$$\bar{P}_{abs}^{cuan} = Nf \cdot P_{abs}^{clas} = Nf \frac{\pi \cdot (eE)^2}{4m_e} \quad [27]$$

Por otro lado las formas de los coeficientes de Einstein de fotoabsorción y emisión espontánea pueden ponerse en función de la potencia radiada y absorbida:

$$\begin{aligned} P_{rad} &= \hbar \omega B'_{21} \\ \bar{P}_{abs} &= \hbar \omega N \rho(\omega) B_{12} \end{aligned} \quad [28]$$

Mediante la ecuación [20] se obtiene el coeficiente de emisión estimulada (B_{21}). También de la ecuación [22] y haciendo uso de la ecuación [28] para la absorción, podemos tener la proporcionalidad entre la fuerza de oscilador, el coeficiente de fotoabsorción y la probabilidad de transición por unidad de tiempo^[4].

$$f = \frac{2m_e \varepsilon_0 \hbar \omega}{\pi e^2} B_{12} \quad [29]$$

3.2 Absorción

Si describimos un sistema de volumen unidad con un determinado número de moléculas ($N_A \cdot c$) en el que se absorben fotones podemos expresar su absorción instantánea como:

$$dN = N \cdot (N_A \cdot c) \cdot S \cdot dl \quad [30]$$

Es decir que el número de fotones absorbidos es proporcional al número de fotones en un diferencial de la superficie (dl) con una sección eficaz del haz incidente (S) y al número de moléculas que absorben dichos fotones. Ahora bien cada molécula tiene intrínsecamente una sección de captura del fotón de longitud de onda

λ , $s(\lambda)$ con lo que la probabilidad de capturarlo es: $\frac{s}{S}$

La ley de Bourguer-Lambert-Beer establece:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{s}{S} \cdot \frac{dN}{N} = (N_A \cdot c) \cdot s \cdot dl \quad [31]$$

El signo menos indica que la intensidad de luz recogida es la transmitida. Esta intensidad es densidad de corriente de energía, no flujo de energía. Su integración con la condición inicial $I(\lambda) = I_0(\lambda)$ (haz incidente) para $l = 0$ da:

$$L\left(\frac{I_0}{I}\right) = N_A \cdot s \cdot c \cdot l \quad [32]$$

La relación entre $s(\lambda)$ y $\varepsilon(\lambda)$ es:

$$s(\lambda) = \frac{L10}{N_A} \cdot \varepsilon(\lambda) \sim 10^{-20} \cdot \varepsilon(\lambda) \quad [33]$$

A órdenes más pequeños que l^2 , nos queda la ley de Bourguer-Lambert-Beer para absorbancias:

$$I(\lambda) \sim I_0(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot l + o(l^2) \quad [34]$$

que las hace iguales a las densidades ópticas.

A efectos experimentales I_0 e I no corresponden con las intensidades de la luz incidentes (I) y transmitida (I') en la(s) cubeta(s), respectivamente.

Para medidas en un espectrofotómetro de doble haz hay dos medidas de densidad óptica (o absorbancia si cumplen la ley de ley de Bourguer-Lambert-Beer), el haz de la línea base (b) y el de la muestra (m):

$$A_b = \log \left(\frac{I}{I'_b} \right)$$

$$A_m = \log \left(\frac{I}{I'_m} \right)$$
[35]

Así la medida real es: $A(\lambda) = A_m - A_b$. En la práctica los fotómetros registran y guardan la medida con las dos cubetas con el blanco $A(\lambda) \sim 0$ para poder suavizar, entre otros métodos de aproximación, el ruido intrínseco del aparato sobre el espectro real de la muestra.

La relación aproximada entre la absorción y la fuerza de oscilador viene dada por:

$$f \sim 4.3 \times 10^{-9} \int \varepsilon \cdot d\bar{\nu}$$
[36]

3.3 Emisión de Fluorescencia

La **Figura 2** muestra la sección transversal de una cubeta y las intensidades de radiación o potencia de radiación (P) para definir la fluorescencia y otros fenómenos^[5]:

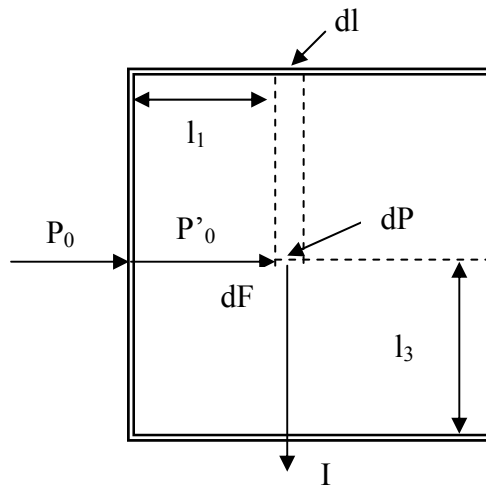


Figura 2. Esquema de una celda de fluorescencia y las intensidades en las caras.

De esta manera se puede escribir la absorción A y fluorescencia F instantáneas para un trocito dl , respectivamente:

$$dA(\lambda_{ex}) = -dP = P'_0 - P$$
[37]

$$dF = \phi(\lambda_{em}) \cdot dA(\lambda_{ex})$$
[38]

$$P = P'_0(\lambda_{ex}) \cdot \beta(\lambda_{ex}, dl)$$
[39]

La absorción en l_1 o filtro interno de excitación se define como:

$$P'_0 = P_0(\lambda_{ex}) \cdot \beta(\lambda_{ex}, l_1)$$
[40]

La absorción en l_3 –filtro interno de emisión o autoabsorción– se escribe:

$$I(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = k \cdot F(\lambda_{ex}) \cdot \beta(\lambda_{em}, l_3)$$
[41]

dónde $\beta(\lambda_i, l_i) = e^{-(\varepsilon(\lambda_i) \cdot l_i \cdot c)}$, tal que λ_i es la longitud de onda encontrada en el tramo l_i : para l_1 y dl es λ_{ex} y para l_3 λ_{em} .

Por otro lado F nos da el espectro de fluorescencia sin corrección por autoabsorción. Hay que decir además que en realidad:

$$\phi_f(\lambda_{em}) = \int_0^\infty F(\lambda_{em}) \cdot d\lambda \quad [42]$$

y F representa una distribución de probabilidad normalizada, ya que el rendimiento cuántico de fluorescencia, ϕ_f , esta entre [0,1] que también puede deducirse por premisas estadísticas más básicas.

Formalmente el rendimiento cuántico de fluorescencia es la fracción de moléculas excitadas que emiten radiación fotónica en su retorno al estado fundamental, si consideramos las constantes de desactivación de fluorescencia (k_f) y no radiativos (k_{nr}), podemos escribir:

$$\phi_f(\lambda_{em}) = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} = k_f \cdot \tau_f = \frac{\tau_f}{\tau_f^N} \quad [43]$$

Ecuación que relaciona el tiempo de vida o de decaimiento de fluorescencia con el natural o radiativo. τ_f^N puede deducirse teóricamente, a partir de los espectros de absorción y fluorescencia, por la ecuación de Strickler-Berg, entre otras^[6]:

$$\frac{1}{\tau_f^N} = \frac{8\pi \cdot 230 \cdot c_0 \cdot n^2}{N_A} \cdot \frac{\phi_f(\lambda_{em})}{\int_0^\infty \lambda_f^3 F(\lambda_{em}) \cdot d\lambda} \cdot \int_0^\infty \lambda_{abs} \varepsilon(\lambda_{abs}) \cdot d\lambda \quad [44]$$

$2.88 \cdot 10^{-9}$

dónde $\phi_f(\lambda_{em})$ viene dada por la ecuación [42]. Esta ecuación se limita a casos en los que la interacción con el solvente puede ser ignorada y las geometrías del estado excitado no cambian apreciablemente.

A efectos prácticos el rendimiento cuántico de fluorescencia puede evaluarse usando las densidades ópticas de la muestra (m) en referencia a un estándar (std) como sigue:

$$\phi_f(\lambda_{em}) = \phi_{std}(\lambda'_{em}) \cdot \frac{A_m}{A_{std}} \cdot \frac{n_m^2}{n_{std}^2} \cdot \frac{\int_{\lambda}^{\lambda'} F_m(\lambda_{exc}) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda}^{\lambda'} F_{std}(\lambda'_{exc}) \cdot d\lambda} \quad [45]$$

Obsérvese la diferencia entre integrales con [42]. Para su uso de deben cumplirse las siguientes suposiciones: a) los caminos ópticos de muestra y estándar deben ser los mismos; b) La intensidad de fluorescencia debe ser proporcional a la absorbida y c) el haz de excitación debe ser monocromático y las pérdidas por reflexión lo mas parecidas posibles en estándar y muestra.

La ecuación final [41] considerando efectos de filtro interno es:

$$I(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = \underbrace{k \cdot P_0}_K \cdot \phi_f \cdot \beta(\lambda_{ex}, l_1) \cdot [1 - \beta(\lambda_{ex}, dl)] \cdot \beta(\lambda_{em}, l_3) \quad [46]$$

dónde K involucra factores geométricos de la instrumentación.

Los procesos de autoabsorción hacen que la intensidad de fluorescencia decaiga más rápidamente que cuando no aparecen, ya que los factores exponenciales pesan según $\varepsilon(\lambda_i)$ y la concentración; esto hace que haya un desplazamiento al rojo en los espectros de excitación.

Para concentraciones altas $\beta(\lambda_{ex}, l) \ll 1$ y para concentraciones diluidas $\beta(\lambda_i, l) \sim \varepsilon(\lambda_i) \cdot l \cdot c$.

Así y en condiciones de autoabsorción pequeña o nula:

$$I' \{c \gg\} \sim K' \cdot \phi_f \cdot \beta(\lambda_{ex}, l_1) = K' \cdot \phi_f \quad [47]$$

donde $K \ll K'$ por lo que los factores geométricos se minimizan.

Para concentraciones diluidas tenemos que

$$I' \{c \ll\} \sim K \cdot \phi_f \cdot \varepsilon(\lambda_i) \cdot c (l_1 - l_1 dl) \sim K \cdot \phi_f \cdot \varepsilon(\lambda_i) \cdot c \cdot l_1 \quad [48]$$

Esta última ecuación nos permite además obtener espectros de excitación con la condición de que $I(\lambda_{ex}, \lambda_{em} = cte)$ es decir el monocromador de emisión sea fijo.

Existen otras geometrías de cubetas para evitar estos efectos de filtro interno cuando no pueden minimizarse por efectos de la concentración o intrínsecos a la propia muestra.

3.4 Efectos solvatocrómicos

Para los estudios de momentos dipolares en estados excitados (μ_e) hay numerosos métodos tales como los electroópticos^[7] (desdoblamiento Stark rotacional, anisotropía de fluorescencia en campo eléctrico, electrocromismo, etc); sin embargo el más simple y ampliamente utilizado es el método de desplazamiento de disolvente. En todas las teorías solvatocrómicas aparecen los parámetros de polaridad y características del solvente. La diferente naturaleza y composición del solvente en el entorno del soluto, provocan desplazamientos en absorción y fluorescencia, los llamados desplazamientos solvatocrómicos, que son evidencias experimentales de los cambios de energía por la solvatación.

Si consideramos^[8] las barreras cinéticas en una reacción en la que hay solvatación, dicho efecto hace que sea indistinguible el complejo activado salvo en casos donde la vida media del intermedio sea pequeña. Estos efectos, también llamados de tipo dinámico, están ligados a situaciones donde la influencia de las fluctuaciones de no equilibrio modifican, aumentando, disminuyendo o incluso desapareciendo la barrera instantánea considerada. Como regla general en procesos de solvatación donde en el estado de transición (en el marco de esta teoría, TST, Transition State Theory) se generan cambios de carga, se incrementa positiva o negativamente los efectos de polaridad del solvente; en caso de no existir cambios, estos efectos serán pequeños y dicho proceso será despreciable. La constante cinética viene dada por:

$$k = A \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / kT} \quad [49]$$

$$A = f(\eta, \tau) \cdot f(T)$$

donde $f(T) = \frac{KT}{h} \sim 2 \cdot 10^{10} \cdot T \text{ s}^{-1}$ y $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ es la función Gibbs del complejo activado. $f(\eta, \tau)$

es un coeficiente específico del solvente que relaciona su viscosidad (η) y relajación orientacional (τ), este factor es cercano a 1 para solventes muy móviles y $\ll 1$ para viscosos y orientacionalmente impedidos (altamente

estructurados). A veces suelen considerarse asociados a este coeficiente efectos estáticos del solvente, en los que hay una modificación en la constante cinética con el correspondiente aumento o disminución de la barrera, frente a los dinámicos que condicionan situaciones de no equilibrio. Podemos considerar que $\Delta G^\ddagger \sim \Delta H^\ddagger$ e independiente de la temperatura si el número de moléculas de solvatación en el complejo activado no es muy diferente del de solvatación de los reactivos, de tal manera que los factores entrópicos son despreciables. Para los efectos dinámicos o de no equilibrio podemos decir escuetamente que $k' = \kappa \cdot k_{TST}$ y κ es el coeficiente de transmisión que esta relacionado directamente las trayectorias reactivas para k_{TST} .

Los efectos del disolvente en la excitación electrónica son diferentes en el estado fundamental y en el excitado, ya que las distribuciones de carga son distintas. Es importante distinguir entre estado excitado y de transición ya que aquél no esta en equilibrio con el solvente circundante. El estado excitado o de Franck-Condon (FC) se produce en una escala de tiempo tan corta que no hay una reorientación efectiva del solvente. Esto hace que los equilibrios de solvatación en el estado fundamental sean diferentes al del excitado. Este diferente efecto del disolvente (solvatocromismo) puede ser hipsocrómico (desplazamiento al azul, solvatocromismo negativo), cuando el estado fundamental se relaja más que el excitado; o batocrómico (desplazamiento al rojo, solvatocromismo positivo), en el que el excitado se relaja mas que el fundamental. Las bandas espectrales son generalmente de naturaleza $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y tipo CT (Charge Transfer). Cuando un soluto apolar se encuentra en un entorno de solvente polar o apolar, las fuerzas dispersivas son las dominantes, el solvatocromismo es pequeño y batocrómico, y se incrementa con la polarizabilidad del solvente. Si el soluto es polar frente a solventes apolares se dan desplazamientos tanto batocrómicos como hipsocrómicos, incrementándose también con la polarizabilidad del solvente. En última instancia si soluto y solvente son polares, se reorientan tanto en el estado fundamental como en el excitado; por ello la polarizabilidad del solvente y la polarización inducida en el soluto, hacen que su estado fundamental no sea el del sistema aislado y la excitación al estado FC no esté tan definida. En medidas de emisión, en las que el tiempo de vida del estado excitado es mas largo que el de los procesos de relajación, la fluorescencia ocurre normalmente en el estado relajado en equilibrio con el entorno del solvente. Pero la emisión es ahora al estado fundamental de no equilibrio (S_0') el cual debe relajarse hasta el estado fundamental ordinario. En general los efectos del solvente y el entorno de solvatación sobre la fluorescencia son complejos y no hay una teoría unificada en la que converjan todos los efectos. El problema radica en que las interacciones soluto-solvente tanto no específicas (debidas a interacciones dieléctricas por las combinaciones entre el momento dipolar y polarizabilidades de solvente y soluto) como las específicas (enlace de hidrógeno u otras interacciones dador-aceptor) no pueden caracterizarse por un único parámetro. La polaridad del solvente normalmente se asocie con la constante dieléctrica estática (ϵ) y los momentos dipolares (μ). El esquema del modelo a cuatro estados de solvatación, con las diferencias conceptuales entre los estados FC de excitación y emisión, puede verse en la **Figura 3**.

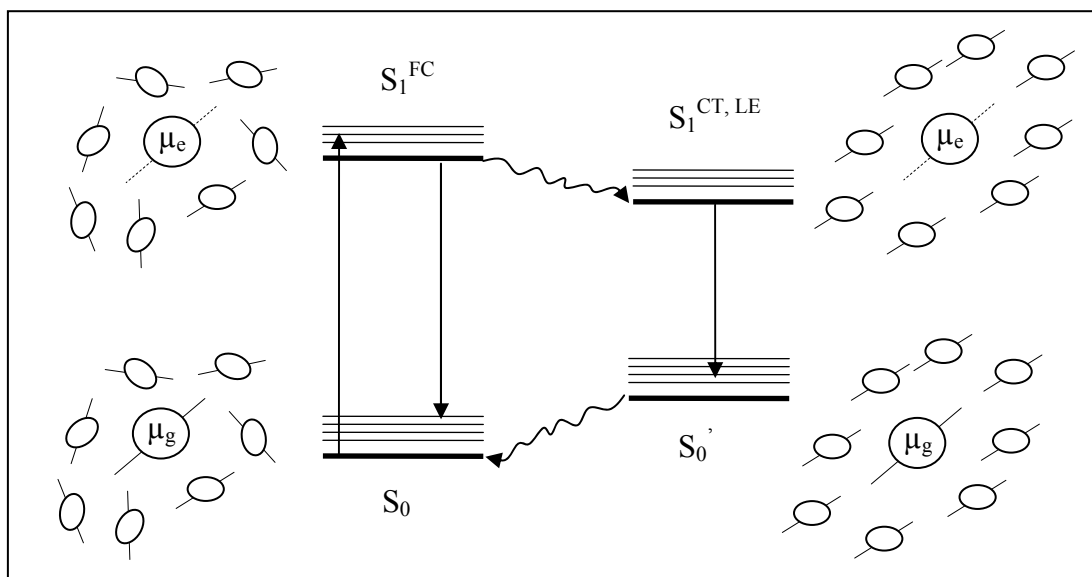


Figura 3. Modelo a cuatro estados de los procesos de solvatación.

Las primeras aproximaciones sobre el solvatocromismo son debidas a Lippert-Mataga^[9(a-b)] (LM) y Kosower^[9(c)]. Los primeros asociaron los desplazamientos espectrales con las propiedades generales del solvente, tales como el índice de refracción (n) y la constante dieléctrica (ϵ); el soluto es considerado en una cavidad dieléctrica en el medio continuo del solvente. Por otro lado Kosower es el primero que usa una sonda de polaridad para estimar una escala de solvatocromismo uniparamétrica, la escala Z , que esta basada en el desplazamiento solvatocrómico de la 4-metoxicarbonil-1-etilpiridinia de Iodo. Dimroth y Reichardt^[10] propusieron otra escala, la $E_T(30)$ con derivados de la betaina (no fluorescente), la cual es muy sensible a la polaridad del medio. La escala $E_T(30) = Nhc/\lambda$, para un solvente dado, corresponde a la energía de transición más baja de absorción en Kcal/mol de la sonda 30 (la piridina-N-fenóxido betaina). Una característica interesante de esta escala es el comportamiento diferente frente a interacciones específicas de solventes prótidos.

Otras aproximaciones debidas a Kamlet-Taft^[11] tienen en cuenta las características específicas del solvente a través de aproximaciones multiparamétricas. De manera general el solvatocromismo puede escribirse como: $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$, donde π^* es una medida de polaridad/polarizabilidad del solvente, α tiene en cuenta la acidez (donador de enlace de hidrógeno) y β la basicidad (aceptor de enlace de hidrógeno). Posteriores se han desarrollado^[12] tipos de sondas basados en ICT (Intramolecular Charge Transfer) o PET (Photoinduced Electron Transfer), para tener en cuenta los efectos específicos del solvente, tales como la de Broker (χ_R)^[13(a)], de Dong y Winnick (Py)^[13(b)], de Drago (S')^[13(c-d)] y más recientemente la SPP^[13(e)], entre otras.

Volviendo a las bases teóricas de LM^[14], si consideramos la teoría de perturbaciones de segundo orden en un modelo de Onsager mecanocuántico, pueden escribirse de forma general los desplazamientos de Stokes en absorción y fluorescencia (en todo momento se considera que el tiempo de relajación es mucho más rápido que el de emisión):

$$\Delta v_{A,F} = -m_{A,F} \cdot F' (fF - fF') - \frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{2hc} (1 + F') f' (F')^2$$

$$F = (1 - \alpha f)^{-1}; F' = (1 - \alpha f')^{-1}; m_{A,F} = \frac{(\mu_e - \mu_g)}{hc} \cdot \mu_{g,e}$$
[50]

dónde $\mu_{e,g}$ son los momentos dipolares del estado fundamental y excitado, α la polarizabilidad estática isotrópica media del soluto, y f, f' son los llamados factores del campo de reacción que dependen: del índice de refracción (n), la permitividad eléctrica (ϵ) y de la forma y radio de la cavidad de Onsager (a); que en general esta última suele tomarse como un elipsoide de ejes $2a, 2b, 2c$:

$$f = \frac{2}{abc} \Xi(\epsilon) \Gamma(\epsilon, A) \sim \frac{2}{a^3} \Phi$$

$$f' = \frac{2}{abc} \Xi(n^2) \Gamma(n^2, A) \sim \frac{2}{a^3} \Phi'$$

$$\Xi(\xi) = \frac{\xi - 1}{2\xi + 1}$$

$$\Gamma(\xi, A) = \frac{3A(1 - A)(2\xi + 1)}{2[\xi - (\xi - 1)A]}$$
[51]

La constante geométrica A depende de la integral en todo el espacio positivo sobre el elipsoide considerado. En las aproximaciones se han considerado $\frac{2}{abc} \sim \frac{2}{a^3}$ por lo que a , es un factor empírico. Las ecuaciones [50] pueden ponerse de forma mas simplificada:

$$v_A - v_F = m_1 f(\epsilon, n) + cte$$

$$v_A + v_F = -m_2 \phi(\epsilon, n) + cte'$$

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3}; m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}$$

$$\phi(\epsilon, n) = f(\epsilon, n) + 2g(n)$$
[52]

Los factores $f(\epsilon, n)$ y $g(n)$ son funciones dependientes de Φ, Φ' y α . En la deducción de la aproximación LM se toma como premisas $\alpha = 0$ y cavidad esférica ($a=b=c, A=1/3$) con lo que $\Gamma(\xi, A) = 1$ dicha ecuación toma la forma de:

$$v_A - v_F = m_1 f_{LM}(\epsilon, n) + cte$$

$$f_{LM}(\epsilon, n) = \Xi(\epsilon) - \Xi(n^2)$$
[53]

Para polarizabilidad anisotrópica (se cumple que $2\alpha/a^3=1$) se obtiene la aproximación de Bilot-Kawski (BK):

$$f_{BK}(\epsilon, n) = [\Xi(n^2) - 1]^{-1} \left\{ [\Xi^{-1}(\epsilon) - 1]^{-1} - [\Xi^{-1}(n^2) - 1]^{-1} \right\}$$

$$g_{BK}(n) = \frac{3}{2} [\Xi^{-1}(n^2) - 1]^{-1} \left\{ [\Xi^{-1}(n^2) - 1]^{-1} + \frac{2}{n^2 + 2} \right\}$$
[54]

Otras aproximaciones como la de McRea (MR) están relacionadas con la de BK, que también se incorporan dentro de la teoría de Liptay.:

$$f_{BK} = [\Xi(n^2) - 1]^{-1} \cdot f_{MR} \quad [55]$$

O la de Bakhshiev (B):

$$\begin{aligned} f_B(\varepsilon, n) &= f_{BK} + p^{a-f} [\Xi^{-1}(n^2) - 1]^{-1} \\ \phi_B(\varepsilon, n) &= [\Xi(n^2) - 1]^{-1} [\Xi^{-1}(\varepsilon) - 1]^{-1} + p^s [\Xi^{-1}(n^2) - 1]^{-1} \end{aligned} \quad [56]$$

Donde p^{a-f} y p^s son parámetros ajustables dependientes del solvente.

Si consideramos, el estudio sobre moléculas en las que se manifiestan fenómenos de transferencia de carga tipo ICT^[15] aparecen ecuaciones similares a las de LM pero para valores absolutos de absorción y fluorescencia; los momentos dipolares en el estado fundamental y excitado siguen el modelos a cuatro estados de la **Figura 3**. Las ecuaciones pueden escribirse:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{abs} &= -K_e \frac{2\mu_g(\mu_e^{FC} - \mu_g)}{hca^3} f_{LM} + cte \\ \bar{\nu}_{flu} &= -K_e \frac{2\mu_e^{CT}(\mu_e^{CT} - \mu_g^{FC})}{hca^3} f_{LM} + cte' \end{aligned} \quad [57]$$

dónde $K_e = 1/4\pi\epsilon_0 = c^2 \cdot 10^{-7} (\text{MKS})$.

3.5 Láser de colorante

Las propiedades de una emisión láser son:

- 1) Monocromaticidad y direccionalidad.
- 2) Amplificación e inversión de poblaciones.
- 3) Coherencia y resonancia.

Los dos primeros corresponden a un sistema con efecto ASE (Amplified Spontaneous Emission) o superluminiscente. Así la retroalimentación de ASE por el modo resonante de la cavidad produce efecto láser si se supera cierto umbral láser. Un exceso de este efecto limita la ganancia máxima, que es no deseado en la emisión láser. Otro efecto a evitar en los láseres es una alta ganancia, ya que el efecto ASE genera en esas condiciones ganancias radiación incoherente. De hecho en los láseres de disco se debe proporcionar un mecanismo para absorber o extraer el ASE incoherente. Una manera de reconocer este tipo de emisión característico, también en la emisión láser, es el colapso espectral como consecuencia del crecimiento exponencial de la amplificación de la emisión espontánea debido a la estimulada. La intensidad de salida sigue la ecuación diferencial parecida a la de Bouguer-Lambert-Beer:

$$dI_{out} = I_{out} G_{out} dl \rightarrow I_{out} \propto e^{k\gamma_{out}\Delta l} \quad [58]$$

El colapso espectral provoca un estrechamiento pronunciado superado cierto umbral de bombeo, por debajo del cual el espectro es ancho propio de la emisión espontánea.

En la emisión láser debemos tener modos resonantes, propiedad que se da en toda radiación coherente. En el ASE la emisión es fundamentalmente estimulada y la espontánea –que es no coherente– hay que reconvertirla o eliminarla utilizando los llamados resonadores que se verán en la ultima parte de esta sección.

Para entender la coherencia vamos a diferenciar entre un proceso de emisión espontánea, como la fluorescencia o fosforescencia, y uno estimulado como un proceso coherente. Cuando un sistema excitado, por ejemplo un electrón, decae en su tiempo de vida característico a su nivel fundamental emite un fotón en lo que se denomina emisión espontánea. La fase asociada al fotón será aleatoria. La radiación es muy limitada espectralmente y los fotones individuales no están en fase unos con otros. Se sigue de la ecuación [15]:

$$\left. \begin{array}{l} \dot{N}_1 = B'_{21} \cdot N_2 \\ N_1 + N_2 = N \end{array} \right\} \rightarrow -\dot{N}_2 = B'_{21} \cdot N_2 \rightarrow N_2(t) = N_2(0) \cdot e^{-B'_{21} \cdot t} \quad [59]$$

dónde el tiempo de vida característico de la emisión espontánea es $\tau = 1/B'_{21}$.

Sin embargo otros fotones interactuarán con el sistema excitado como si fuera un dipolo oscilante, lo que hace decaer el sistema al estado fundamental como si estuviera en una situación de sintonización (emisión estimulada) haciendo que el fotón estímulo (que puede ser cualquier campo electromagnético) y el estimulado estén en fase, sean coherentes y puedan sufrir fenómenos de interferencia.

Para que exista amplificación de la radiación el número de fotones amplificados por emisión estimulada debe ser mayor que los de absorción u otras perdidas del sistema. El hecho de que la emisión espontánea sea un proceso resonante, ya que el fotón emitido es igual a la diferencia de energía de los dos niveles considerados igual que la absorción, hace que no de lugar a amplificación. Para que la emisión estimulada domine sobre la absorción debe de existir inversión de poblaciones.

En general todo láser tiene una sustancia que se denomina medio activo que es capaz de amplificar la intensidad de luz incidente si las condiciones del medio superan cierto umbral, produciendo el efecto láser. Este umbral depende del factor de amplificación, se denomina coeficiente de ganancia y no es constante pues depende del medio activo y de la intensidad incidente. Los medios activos pueden ser cualquiera de los cuatro estados de la materia. La intensidad incidente se denomina bombeo y puede ser eléctrico u óptico. El primero es utilizado en láseres gaseosos y diodos láser semiconductores. El segundo es más habitual en láseres de estado sólido y de colorantes, como es nuestro caso.

En los preámbulos de las ecuaciones [30] y [31] introducimos la sección eficaz de absorción para deducir la formula de Bourguer-Lambert-Beer, cuya expresión aquí nos interesa en forma de:

$$\frac{d\zeta}{\zeta} = c \cdot \sigma_{abs} \cdot dl \quad [60]$$

dónde ζ es el numero de partículas o la intensidad de radiación. Como se observa la sección eficaz σ tiene unidades de L^2 (longitud al cuadrado). Para el estudio cinético es interesante escribir las constantes de velocidad en función de σ :

$$V_{\xi} = j_{\xi} \cdot \sigma \rightarrow \begin{cases} V = j \cdot \sigma & \text{para } \zeta = \text{partículas} \\ V \equiv v \cdot h\nu = I \cdot \sigma & \text{para } \zeta = \text{energía} \end{cases} \quad [61]$$

La ecuación para partículas es general y se utiliza para las secciones eficaces nucleares. La que nos interesa es la de energía, obsérvese que $j_E = I$ es la densidad de corriente de energía (densidad de energía por velocidad). Las velocidades tienen unidades de $[V] = [\zeta] \cdot T^{-1}$ Partículas(adimensional) $\cdot T^{-1}$ o Energía(ML^2T^{-2}) $\cdot T^{-1}$. Podemos

ahora definir los coeficientes de Einstein con las secciones eficaces de radiación y a su vez con las velocidades correspondientes:

$$v = I \cdot \frac{\sigma}{\underbrace{h\nu}_{B_{ij}}} = \begin{cases} I \cdot B_{12} & \text{para } \sigma = \sigma^{abs} \\ I \cdot B_{21} & \text{para } \sigma = \sigma^{emi} \end{cases} \quad [62]$$

Ahora bien la emisión espontánea no depende de la radiación incidente por lo que no depende de la sección eficaz y sí de su vida media:

$$v \equiv \frac{1}{\tau} = B'_{21} \quad [63]$$

Por otro lado en los modelos de mecanismos de ganancia no es posible obtener efecto láser con dos niveles pues la $v_{bombeo} > v_{laser}$. Se necesitan al menos tres niveles para producir este efecto. De la **Figura 3** podemos extrapolar un modelo láser de colorante en fase líquida a cuatro niveles o incluso a tres si se obvia un proceso de relajación. Estos modelos se deducen de las siguientes ecuaciones cinéticas, que a diferencia de las dadas en las ecuaciones [13]-[15], usan las intensidades y frecuencias de bombeo (I_{bombeo} y v_{bombeo}) y láser ($I_{láser}$ y $v_{láser}$):

$$\begin{aligned} \dot{N}_2 &= (v_{bombeo}^{abs} + v_{láser}^{abs}) N_1 - (v_{bombeo}^{emi} + v_{láser}^{emi} + \frac{1}{\tau}) N_2 = V^{abs} N_1 - V^{emi} N_2 \\ \dot{N}_1 &= -(v_{bombeo}^{abs} + v_{láser}^{abs}) N_1 + (v_{bombeo}^{emi} + v_{láser}^{emi} + \frac{1}{\tau}) N_2 = -V^{abs} N_1 + V^{emi} N_2 \\ (N_m + N_{m'}) + (N_n + N_{n'}) &\equiv N_1 + N_2 = N_T \end{aligned} \quad [64]$$

dónde el subíndice 1 es por definición la suma de moléculas en los estados más bajos (estado fundamental) y 2 las del nivel más alto (excitado), por unidad de volumen. En condiciones estacionarias $\dot{N}_1 = \dot{N}_2 = 0$ por lo que:

$$\begin{aligned} N_2 &= V^{abs} / (V^{abs} + V^{emi}) \\ N_1 &= V^{emi} / (V^{abs} + V^{emi}) \end{aligned} \quad [65]$$

Para que haya inversión de poblaciones $N_2 > N_1$ lo que implica:

$$V^{abs} > V^{emi} \quad [66]$$

es decir, las velocidades de bombeo deben ser mayores que las de emisión láser u otras desactivaciones.

La absorción total (A) a v_{bombeo} y la ganancia total (G) a $v_{láser}$ puede escribirse como:

$$\begin{aligned} A &= \sigma_{bombeo}^{abs} N_1 - \sigma_{bombeo}^{emi} N_2 \\ G &= \sigma_{láser}^{emi} N_2 - \sigma_{láser}^{emi} N_1 \end{aligned} \quad [67]$$

Como puede observarse las unidades de la absorción y la ganancia son en L^{-1} . Utilizando las poblaciones en condiciones estacionarias y las siguientes definiciones de intensidad, absorción y ganancia de saturación:

$$\begin{aligned}
I_{\text{bomdeo}}^{\text{sat}} &= \frac{h\nu_{\text{bomdeo}}}{\left(\sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{abs}} + \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{emi}}\right)\tau} \\
I_{\text{laseo}}^{\text{sat}} &= \frac{h\nu_{\text{laseo}}}{\left(\sigma_{\text{laseo}}^{\text{abs}} + \sigma_{\text{laseo}}^{\text{emi}}\right)\tau} \\
A^{\text{sat}} &= \frac{N_T \begin{vmatrix} \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{abs}} & \sigma_{\text{laseo}}^{\text{abs}} \\ \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{emi}} & \sigma_{\text{laseo}}^{\text{emi}} \end{vmatrix}}{\sigma_{\text{laseo}}^{\text{abs}} + \sigma_{\text{laseo}}^{\text{emi}}} \\
G^{\text{sat}} &= \frac{N_T \begin{vmatrix} \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{abs}} & \sigma_{\text{laseo}}^{\text{abs}} \\ \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{emi}} & \sigma_{\text{laseo}}^{\text{emi}} \end{vmatrix}}{\sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{abs}} + \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{emi}}}
\end{aligned} \tag{68}$$

Se tiene la ecuación [67] en función de las saturadas que es la cota máxima para la absorción y ganancia:

$$\begin{aligned}
A &= A^{\text{sat}} \frac{\delta_{\text{laseo}} + \frac{N_T}{A^{\text{sat}}} \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{abs}}}{1 + \delta_{\text{bomdeo}} + \delta_{\text{laseo}}} \\
G &= A^{\text{sat}} \frac{\delta_{\text{bomdeo}} - \frac{N_T}{G^{\text{sat}}} \sigma_{\text{laseo}}^{\text{abs}}}{1 + \delta_{\text{bomdeo}} + \delta_{\text{laseo}}}
\end{aligned} \tag{69}$$

$$\text{con } \delta_{\text{laseo}} = \frac{I_{\text{laseo}}}{I_{\text{laseo}}^{\text{sat}}} \text{ y } \delta_{\text{bomdeo}} = \frac{I_{\text{bomdeo}}}{I_{\text{bomdeo}}^{\text{sat}}}.$$

Ahora puede definirse la eficiencia de medio láser como:

$$E = \frac{I_{\text{laseo}}}{I_{\text{bomdeo}}} \frac{G}{A} = \frac{\nu_{\text{laseo}}}{\nu_{\text{bomdeo}}} \frac{1 - \frac{N_T}{G^{\text{sat}}} \sigma_{\text{laseo}}^{\text{abs}} \delta_{\text{bomdeo}}^{-1}}{1 + \frac{N_T}{A^{\text{sat}}} \sigma_{\text{bomdeo}}^{\text{abs}} \delta_{\text{laseo}}^{-1}} \sim \frac{\nu_{\text{laseo}}}{\nu_{\text{bomdeo}}} \tag{70}$$

que se ha utilizado la aproximación al caso en que la mejor eficiencia se da, cuando las intensidades láser y bomdeo exceden las de saturación.

Una idea que ha mostrado ser efectiva para la obtención de ganancia, a energías de bomdeo menores, ha sido utilizar efectos de transferencia de energía ya que se minimizan los efectos de pérdidas por autoabsorción y absorción del estado excitado y estados triplete.

Ya que el bomdeo debe existir para satisfacer en todo momento la inversión de poblaciones, el régimen del láser puede ser en continuo o pulsado. Es posible transformar el régimen de un láser de continuo a pulsado y de pulsado a ultrapulsado. Básicamente hay tres métodos para hacer esto:

- 1) “Q-Switching”, consiste en un introducir un atenuador en el interior de la cavidad cuyo factor Q (o Q-switch) mide las pérdidas del resonador. Esto evita la retroalimentación en la cavidad resonante y produce exclusivamente inversión de poblaciones. La emisión espontánea hace que la estimulada tenga pérdidas hasta que la energía almacenada llega a un cierto máximo. En este momento se intercambia el modo de Q de bajo a alto haciendo que el sistema se retroalimente y se amplifique por emisión estimulada rápidamente, generando pulsos de muy alta intensidad del orden de los nanosegundos y frecuencias de repetición de orden del Herzio. Hay dos tipos de dispositivos:

- a. Activos: dispositivos mecánicos como obturadores, ruedas dentadas (chopper), espejos giratorios, o con propiedades moduladoras (optoacústicos, optoelectrónicos) como células Pockels o Kerr.
 - b. Pasivos: Materiales cuyo transmisión se incrementa a partir de cierto umbral de intensidad, tales como cristales ion dopantes, colorantes blanqueantes, entre otros.
- 2) Una variante del modo anterior es el “cavity dumping” (vaciado de la cavidad) que consiste en desviar con un deflector óptico parte de la radiación láser. Se consiguen pulsos del orden de los 100 μ s con frecuencias de los MHz.
 - 3) Otra variante de 1) es la amplificación regenerativa (Regenerative amplification) en la que se utiliza un amplificador óptico, que entra en juego en la fase de retroalimentación.
 - 4) “Modelocking“, con este método se consiguen pulsos extremadamente cortos hasta del orden de los as. El tren de pulsos por interferencia constructiva se consigue por una relación de fase fija entre los modos del resonador, a partir de la distancia de los espejos. También se dan dos tipos de dispositivos pasivos y activos de la misma manera que en 1). Un análisis más detallado queda fuera del alcance de esta Tesis^[16].

Como último punto vamos a considerar la cavidad resonante o resonador del láser. Este elemento permite al medio activo tener el comportamiento propiamente de LASER frente al de ASE como ya vimos al principio. El resonador mas sencillo consiste en un par de espejos en los extremos del medio activo o cavidad, uno de ellos parcialmente transmisor; la longitud del medio activo (l) no tiene porque coincidir con la de la cavidad resonante (L). Hay variedad de ellos como los plano paralelos o cavidad de Fabry-Perot, esféricos: concéntricos cofocales, cóncavo-convexo o semiesféricos. Es importante controlar la curvatura, pues de ello depende su alineamiento y la estabilidad del resonador, a fin de evitar efectos no láser como el ASE. Otras estructuras resonantes que también se usan, como los láseres de estado sólido, son configuraciones de ondas guía en las que se usan como límites el canto pulido del medio activo y el vidrio; consiguiendo las reflexiones perseguidas por el diferente índice de refracción. Una configuración parecida es la de microcavidad en la que se utiliza un espejo dieléctrico y una lamina de plata u otros materiales poliméricos más eficientes. Otra alternativa para reflejar luz es incorporar una modulación periódica del índice de refracción lo que provoca una dispersión de tipo Bragg; son los denominados láseres con retroalimentación distribuida. Esta alternativa es muy usado en películas dopadas con moléculas de colorante en diferentes geometrías: microanillos, microgotas, microcilindros y cristales fotónicos.

El umbral láser es la más baja excitación en la cual la emisión estimulada domina sobre la espontánea. Por debajo del mismo la intensidad de radiación crece linealmente con la excitación. Pero por encima sigue un patrón como el de la ecuación [58]:

$$G = \frac{I_{out}(2l)}{I_{out}(0)} = R_1 R_2 e^{(\gamma - \pi)2l}, \text{ donde } R_1 \text{ y } R_2 \text{ son los coeficientes de reflexión} \in [0,1] \text{ y } \gamma, \pi \text{ son los coeficientes de ganancia y pérdidas, respectivamente. Para que la existencia de efecto láser se cumple que } G \geq 1, \text{ cuyo umbral es la condición de igualdad. Así:}$$

$$G|_{=1} = R_1 R_2 e^{(\gamma_{umbral} - \pi_0)2l} \rightarrow \gamma_{umbral} = \pi_0 - \frac{1}{2l} L(R_1 R_2) \quad [71]$$

En el límite umbral láser pueden considerarse las pérdidas como una constante. Como puede observarse una relación lineal que permite obtener las pérdidas en el láser por extrapolación.

La condición de armónico en ondas estacionaria en una caja de anchura L es: $L = \frac{1}{2}n\lambda_n, \forall n \in \mathbb{N}$. Los nodos definen los modos resonantes. Así el equiespaciado de modos es $\Delta\nu = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{c}{2L}$ (c es la velocidad de la luz). El número de modos disponibles en un láser multimodo es

$$n = \frac{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}}{\Delta\nu} \quad [72]$$

dónde $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ representa la anchura media de la transición láser y cumple $\Delta\nu_{\frac{1}{2}} \geq \Delta\nu$ para que exista al menos un modo de emisión. Esta relación se cumple mejor en láseres líquidos y sólidos que en gaseosos siendo la $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ mayor en éstos que en aquellos. A veces se requiere que un sistema multimodo se utilice en monomodo lo cual se consigue aumentando $\Delta\nu$ (disminuyendo L).

REFERENCIAS

- [1] A. Requena R. y J. Zúñiga R.; *Espectroscopia*: Pearson Prentice Hall.; **2003**.
- [2] S. Chandrasekhar; *Radiative Transfer*; Dover Publications, Inc. New York; **1960**.
- [3] Comunicación privada con Charles Thiel, Cone Laboratory Physics Department, Montana State University Bozeman, Montana.
- [4] J. B. Birks; *Photophysic of Aromatic Molecules*; en Cap. 3, pag. 48-52; J. Wiley & Sons; **1970**.
- [5] (a) G. Henderson; *J. Chem. Ed.*54(1), 57-59, (**1977**). (b) L. F. Vieira, S. M. B. Costa y E. J. Pereira; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 55(3), 361-376, (**1991**).
- [6] C.A. Parker; *Photoluminescence of solutions* en Cap.1, pag. 22-28; Elsevier Publishing Co.; **1968**.
- [7] (a) W. Liptay; *Excited States* en Vol.1, pag.129-229; Ed. E.C. Lim, Academic Press, Inc. N.Y., **1974**. (b) W. Baumann; *Physical Methods of Chemistry*; en Vol.38, pag.45-131, , Eds. B. W. Rossiter and F. Hamilton, J.Wiley & Sons, **1989**.
- [8] Y. Marcus; *The properties of solvents*; en pags. 55-62 de Wiley Series in solution chemistry vol.4, J.Wiley & Sons **1998**.
- [9] (a) E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 61, 962-, (**1957**).; (b) N. Mataga, Y. Kaifu y M. Koizumi; *Bull. Chem. Soc. Japan* 29, 465-470, (**1956**). (c) E.M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc* 80, 3253-3260, 3261-3267 y 3267-3270, (**1958**).
- [10] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann y F. Bohlmann; *Liebigs Ann. Chem.* 661,1-37, (**1963**).
- [11] M.J. Kamlet, J.L. Abboud y R.W. Taft; *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6027-6038, (**1977**).
- [12] B. Valeur; *Molecular Fluorescence principles and applications*; Wiley-VCH, **2002**.
- [13] (a) L.G.S: Brooker, A.C. Craig, D.W. Heseltine y P. W. Lincoln; *J. Am. Chem. Soc.*,87(11), 2443-2450, (**1965**). (b) D.C. Dong y M.A. Winnig; *Can. J. Chem.*, 62, 2560, (**1984**). (c) R.S. Drago; *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1827, (**1992**); (d) R.S. Drago; *J. Org. Chem.* 57(24), 6547-5662, (**1992**). (e) J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil y J.G. Rodríguez, *Liebigs Ann.*, 241, (**1995**).
- [14] A.Kawski, *Z. Naturforsch* 57a, 255-262, (**2002**).
- [15] (a) Y. V. Il'ichev, W.Kühnle y K.A.Zachriasse, *Chem. Phys.* 211, 441-453, (**1996**) y sus referencias 1-3,38-39. (b) K.A. Zachriasse, M. Grobys, E. Tauer; *Chem. Phys.Lett.* 274, 372-382, (**1997**) y sus referencias 21-22.
- [16] (a) J.S. Gómez; *Generación y detección de pulsos laser de picosegundos y femtosegundos* en Cap.2, pag.25-47 de *Láseres*. Colección nuevas tendencias vol.1, Coordinador J. Manuel Orza Segade, CSIC, 1986.

MÉTODOS TEÓRICOS

A continuación se van a mencionar brevemente los métodos teóricos utilizados en los paquetes de cálculo descritos en el capítulo de “Materiales y Técnicas”, sección “Herramientas computacionales”. Se han desglosado los métodos en sí ya de las llamadas "keyword" –las opciones o procedimientos computacionales para llevar a cabo a través del software correspondiente las técnicas elegidas para el cálculo, que ya se indicaron– que se describirán resumidamente. No se describirán los métodos como en su desarrollo original pues para ello ya existe una bibliografía excelente a los que se hará referencia, sino que se pone más énfasis en porqué se eligen qué métodos y cuales otros de los no utilizados pueden ser de interés.

La descripción teórica se perfila en dos partes. En la primera sección, la relativa a los métodos teóricos generales utilizados para la fase gas, se pondrá el énfasis brevemente en los métodos semiempíricos^[1] y en los ab-initio basados en la teoría del funcional de densidad (Density Functional Theory, DFT)^[2], aunque puedan o no incluirse como tales^[2c-e]. En la última sección se desarrollan las generalidades de los modelos para descripción de las interacciones en fase líquida soluto-solvente desde dos perspectivas. En primer lugar el modelo de continuo, que a efectos de los cálculos realizados, es más bien una prospectiva de las posibilidades y problemáticas a resolver desde el punto de vista de su utilización en las moléculas bajo estudio, mostrando además las perspectivas ante futuras investigaciones; y en segundo lugar se definen conceptos relativos a los modelos discretos de disolvente, los de superestructura o supermolécula. Allí se propone una variación a la metodología general para la descripción de dichas interacciones soluto-solvente.

4.1 Métodos de estructura electrónica molecular

En los métodos semiempíricos que usé anteriormente^[3], las moléculas fueron estudiadas todas ellas en fase gas, es decir sin considerar efectos “ad hoc” de disolvente. Los resultados obtenidos con estos métodos añadían al problema de la no interacción (fase gas), el de la descripción y precisión de las transiciones electrónicas obtenidas. Si bien la parametrización era la adecuada, se tuvo que deformar arbitrariamente la geometría optimizada por el método (siguiendo criterios químicos como la deslocalización y la preponderancia de estructuras mesómeras), obviándose por ello la falta de coherencia teórica (geometría optimizada y cálculo sobre la misma). A pesar de ello, las geometrías optimizadas sí obedecían a cierta coherencia experimental (momentos dipolares, distribuciones de carga atómica). Dado que el estudio experimental se realiza en fase líquida las transiciones electrónicas deben ser más polarizables, y por tanto tener una diferente energía de estabilización y fuerza de oscilador.

En una reciente publicación^[4] se muestra la bondad de los resultados, frente al dato experimental, de la metodología dependiente del tiempo de DFT, TDDFT^[2b], que es la seguida en esta Tesis y veremos en la última parte de esta sección. El estudio en fase gas presenta buenos resultados para disolventes que, por su baja constante dieléctrica, tienen poca interacción con las moléculas de soluto.

Como preámbulo y antes de entrar en la siguiente sección, es de interés comentar el desarrollo a través de la metodología llamada "DFT conceptual". Esta, sin intención de hacer un desarrollo exhaustivo^[5], se basa en la naturaleza termodinámica de DFT, que proporciona un marco general, cuando no extrapolación, de los conceptos y principios relevantes de la química tales como electronegatividad^[6], momentos dipolares y cuadrupolares^[7], cargas atómicas^[7a], energías de ionización y afinidades electrónicas^[8], propiedades magnéticas

(por ejemplo desplazamientos químicos^[9]) y geometrías moleculares^[10]. Lo que esta teoría propone es unificar un conjunto de índices o descriptores globales y/o locales para la descripción de procesos químicos. Los descriptores globales, como la electronegatividad, la dureza, la suavidad global, la polarizabilidad y el potencial químico por ejemplo, se introducen para caracterizar la reactividad de los compuestos. Los locales, como los orbitales moleculares frontera de Fukui y la suavidad local entre otros, explicarían la regio/estéreo selectividad de las reacciones. En la línea de estudios de grandes series de compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{C}(\text{X})=\text{NH}$, el grupo de Toro-Labbe^[11], analiza las estabildades relativas de la tautomería imina-enamina, y sirven como marco de referencia para el trabajo de análisis de los compuestos en esta Tesis.

Un estudio de ciertos descriptores globales se verá en el capítulo de “Resultados Teóricos”. Aquí solo describiremos sus fórmulas operativas y definiciones, que se utilizaran en los descriptores globales considerados^[11b]: dureza, suavidad, polarizabilidad y potencial químico.

Los orbitales frontera (ϕ_i) y por tanto sus energías (ε_i) dependen de las metodologías utilizadas a través de su operador (\hat{O}), y su descripción viene dada por las N ecuaciones de autovalores:

$$\hat{O}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad [1]$$

Los orbitales Hartree-Fock (HF) presentan una interpretación física basada en el teorema de Koopmans (TK), el cual establece que la energía de los orbitales ocupados (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) pueden ser aproximadas al potencial de ionización ($I_i = -\varepsilon_{\text{HOMO}-i}$), mientras que la de los virtuales (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se aproximan a las afinidades electrónicas ($A_i = -\varepsilon_{\text{LUMO}+i}$). El conjunto de autofunciones y autovalores HF, que permiten estas aproximaciones siguen la conocida ecuación:

$$\hat{O}_{\text{HF}} = \frac{1}{2}\hat{\Delta}_i + \hat{V}(r_i) + \sum_j^N [\hat{J}_j(r_i) - \hat{K}_j(r_i)] \quad [2]$$

$$\hat{J}_j(r_i) = \left\langle \phi_j(r_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j(r_j) \right\rangle \quad \hat{K}_j(r_i) = \left\langle \phi_i(r_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j(r_j) \right\rangle$$

Los dos primeros operadores en \hat{O}_{HF} son el correspondiente a la energía cinética y al de la energía potencial total núcleo-núcleo y núcleo-electrón. Los dos últimos operadores son los de Coulomb e intercambio respectivamente. Por otro lado, y teniendo en cuenta el coste computacional, las integrales bielectrónicas suponen un coste del orden de m^4 , donde m es el tamaño de la base. Estas pueden aproximarse a $\sim m^2$; aparte tiempo requerido para la diagonalización de \hat{O}_{HF} dando lugar a toda la familia de los llamados métodos semiempíricos. Aquí solo trataremos resumidamente los casos ZINDOS^[1c] y CNDOL^[1f], que son los utilizados. Solo se consideran explícitamente los electrones de valencia en [2], con lo que los interno o del “core” son tenidos en cuenta como un término separable (potencial repulsivo efectivo) y aditivo a $\hat{V}(r_i)$. Desarrollando

con el conjunto de base $\{\chi_\alpha\}$, y aplicar $\phi_i(r) = \sum_\alpha^M c_{ai} \chi_\alpha$ a [2], obtenemos la energía del sistema en función de

las integrales de un electrón de uno o dos centros y las bielectrónicas de uno a cuatro centros. ZINDOS aproxima, como INDO^[1c], todas las integrales de un electrón considerando solo las de un centro pero parametrizándolas a las electronegatividades, en vez de a los potenciales de ionización, y las bielectrónicas solo

a las de uno o dos centros, aunque las de un centro en vez de ser las analíticas (como en INDO) son las dadas por un factor empírico. En todos los casos se conserva la invarianza rotacional, es decir que la energía es invariante a la rotación lo que lleva implícito que las integrales que involucra a orbitales del tipo s y p son las mismas. Ello la hace bastante predictora de transiciones verticales en el UV-VIS. Por otro lado CNDOL, como CNDO, sigue las parametrizaciones de INDO para las integrales de un centro y solamente las bielectrónicas de un centro sobreviven. La invarianza rotacional se rompe permitiendo diferenciar los orbitales por su número cuántico azimutal l. Antes de considerar la modificación con funciones gaussianas sobre distancia de pares directos (PDDG, Pairwise Distance Directed Gaussian)^[18] sobre la metodología MNDO, hay que decir que ésta, al igual que AM1 y MNDO-d, también se basa en INDO, en la que únicamente se usan parámetros de un átomo. Las integrales bielectrónicas de uno centro son tomadas normalmente de datos experimentales de espectros atómicos de sistemas aislados y no de optimizaciones de ajustes de propiedades moleculares como AM1. MNDO se introdujo para corregir algunos problemas de MINDO/3 tales como, calores de formación geometrías moleculares, momentos dipolares, entre otras propiedades de una amplia variedad de compuestos. La modificación PDDG introducida consiste en introducir la información extra en las funciones de repulsión del core sin afectar a la energía electrónica molecular y que es una técnica usual para las modificaciones de tipo semiempírico^[1h,i], proporcionando errores absolutos medios en los calores de formación comparables a técnicas “ab-initio” tipo DFT B3LYP/6-31G* y mejoras significativas en las energías de isomerización sobre los mismos cálculos.

Volviendo a la ecuación [1], en un esquema DFT como el de Kohn-Sham (KS), la variable que determina todos los observables es el funcional de densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y el operador que las define es:

$$\hat{O}_{KS} = \frac{1}{2} \hat{\Delta} + \hat{V}(\vec{r}) + \int \left[\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \right] d\vec{r}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \langle \phi_i(\vec{r}) | \phi_i(\vec{r}) \rangle$$
[3]

dónde E_{xc} es el potencial de intercambio-correlación. Este potencial hace que el conjunto de soluciones de KS, además de añadir correlación electrónica, sea una generalización de los HF. Por ello el primer potencial de ionización corresponde al orbital más alto ocupado KS ($I_{min} = -\epsilon_{HOMO}$). Esto es cierto solo cuando $\rho(\vec{r})$ es exacto, situación en la que la energía de los orbitales KS tiene significado físico. Las desviaciones esperadas son inversamente proporcionales a la calidad del funcional $\rho(\vec{r})$ usado.

Los tipos de funcionales de uso general en los paquetes de cálculo pueden dividirse en tres categorías:

- a) Métodos de densidad local, que asumen la densidad como un gas electrónico con variación uniformemente asintótica (LDA, Local Density Approximation), y cuando incluyen densidad de espín local dan lugar al los LSDA (Local Spin Density Approximation). En ellos se dan formas separadas para el intercambio y la correlación pero presentan el problema de subestimar la de intercambio frente al de correlación. A ellos pertenecen los de VWN3, VWN5, para la correlación, y de Slater, $X\alpha$ para el intercambio, entre otros.
- b) Métodos de gradiente generalizado, que asume el gas electrónico no uniforme a fin de hacer independientes, las energías de correlación e intercambio, de la densidad electrónica y su primera

derivada. Estas aproximaciones se denominan CGA (Corrected Gradient Approximation), pues son todavía locales pero no dependen de las coordenadas explícitamente sino de su gradiente. Esto son: Pxx, (M)PWxx, donde xx son los dos últimos dígitos del año de proposición y la opción M es uno modificado, B88, OPTX (uno modificado del de B88), Gill96, PBE y TPSS para el intercambio; y LYP, PL (L de local), P86, B95, PBE, TPSS, para la correlación, entre otros.

- c) Métodos Híbridos, en los que se incluye a los funcionales de correlación + intercambio ya vistos, el de intercambio de HF. A estos métodos B3LYP, B3LYP+VWN3, B3P86, B3P86, B3PW91, B1LYP, MPW91PW91, Bxxx (donde son modificaciones sobre la de B95), PBExPBEy (en el que x e y dan el porcentaje de intercambio + correlación como factor de peso), OTPX3LYP BMK, que como se observa en general son combinación de acrónimos para el intercambio + correlación. También se utilizan esquemas de la implementación LSDA para el intercambio + correlación denominados funcionales Half and Half en los que se añade 50%-50% intercambio HF e intercambio + correlación DFT.

De estos, en general, los que presentan un mejor relación calidad/precisión a bajo coste computacional son los del último grupo, aunque depende mucho del sistema atómico-molecular a considerar objeto de cálculo. Por estas razones, en el Capítulo de “Resultados Teóricos”, se utilizará el funcional B3LYP^[2f, 4].

Volviendo al DFT Conceptual, un aspecto de carácter práctico importante es la determinación, con cierta confianza, de propiedades electrónicas dependientes de las energías de los orbitales frontera KS de manera similar a los HF, por el TK. En este contexto la comparación cualitativa y cuantitativa de HF con KS, permite caracterizar estos orbitales y usarlos con garantías en la determinación de las propiedades electrónicas, asociados a los descriptores globales que utilizaremos.

Aunque el TK en los cálculos DFT no es del todo válido, es aceptable aproximarlos mediante la comparación entre el orbital HOMO y el potencial de ionización, cumpliéndose: $\left| \mathcal{E}_X^{KS} \right| \leq I_{\text{exp}} \leq \left| \mathcal{E}_{HOMO}^{HF} \right|$. La X correspondería al orbital que se ajuste al orbital HOMO.

Los descriptores que se analizarán son: potencial químico (μ), dureza molecular (η) y polarizabilidad (α), que servirán para caracterizar la reactividad del sistema químico, la calidad de los orbitales frontera y la asignación consistente de la energía del primer orbital virtual (LUMO).

El potencial químico y la dureza son la respuesta del sistema cuando el número de electrones varía bajo un potencial externo fijo, $\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(\vec{r})}$ y $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(\vec{r})}$ respectivamente. De las definiciones formales^[2(a),5] de μ y η , dadas por Parr y Pearson, y con la aproximación de diferencias finitas llegamos a las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{1}{2}(I + A) \sim \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{LUMO} + \mathcal{E}_{HOMO}) \\ \eta &= \frac{1}{2}(I - A) \sim \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{LUMO} - \mathcal{E}_{HOMO}) \end{aligned} \quad [4]$$

Que en las condiciones de la aplicación del TK, pueden escribirse de la forma aproximada indicada.

El descriptor global μ define la tendencia electrónica a escapar del sistema en equilibrio, asociado con el reordenamiento electrónico del proceso químico involucrado, la cual es la definición de la electronegatividad de Mulliken^[6a] con signo contrario. Por otro lado η indica la tendencia resistiva a la transferencia de carga y puede demostrarse que es una excelente medida de la aromaticidad^[9b]. El principio de dureza máxima (PMH, Principle

of Maximum Hardness), que conecta las propiedades electrónicas con la energía del sistema y sirve de complemento al criterio de energía para la estabilidad molecular, establece que el sistema en equilibrio tienda a un valor máximo de la dureza. Como corolario de PMH podríamos decir que los estados de transición se establecen en un mínimo de η .

La polarizabilidad (α) puede definirse como la respuesta del sistema a los cambios de un potencial externo, manteniendo constante el número de electrones, $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{V(\vec{r})}$. Esta se determina por el promedio de las componentes diagonales tensoriales: $\alpha = \langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$. Cualitativamente α es inversamente proporcional a la dureza; a este descriptor se le denomina suavidad S, definida como:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad [5]$$

En particular puede establecerse una relación lineal entre la suavidad (S) y el cuadrado de la polarizabilidad, que permite una verificación indirecta de la calidad del orbital frontera LUMO. También puede establecerse^[2(a),5] un principio de mínima polarizabilidad (PMP, Principle of Minimum Polarizability) complementario y alternativo al PMH, para la estabilidad molecular, como la tendencia al mínimo de polarizabilidad en su evolución hacia el equilibrio.

Dejando el desarrollo del DFT conceptual, pero sin salir del marco general del DFT, nos centramos en una importante aplicación de la teoría a sistemas dependientes del tiempo (TDDFT), cuyas primeras contribuciones datan de la segunda mitad de la década de los setentas, hasta las de los ochentas, basadas en el principio de la acción hamiltoniana.

Si consideramos la función de onda para una situación dependiente del tiempo, en forma polar:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}, t) \cdot e^{i\Theta(\vec{r}, t)} \quad [6]$$

DFT debe determinar de alguna manera estas dos funciones reales Φ y Θ , a través del funcional de densidad definido en [3] $\rho(\vec{r}, t)$ también dependiente del tiempo. Para ello es suficiente que los orbitales KS se escriban de la misma forma [6]:

$$\psi_i^{KS}(\vec{r}, t) = \phi_i^{KS}(\vec{r}, t) \cdot e^{i\theta_i^{KS}(\vec{r}, t)} \quad [7]$$

que debe cumplir la ecuación diferencial dependiente del tiempo:

$$\hat{O}_{KS} \psi_i^{KS} = i \partial_t \psi_i^{KS} \quad [8]$$

donde \hat{O}_{KS} es la misma que la definida en [3] pero incluyendo la parte temporal y que interesa escribirla como:

$$\begin{aligned} \hat{O}_{KS} &= \frac{1}{2} \hat{\Delta} + v_{ef}(\vec{r}, t) \\ \hat{V}(\vec{r}) &\rightarrow \hat{V}(\vec{r}, t) \quad \rho(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}, t) \quad E_{xc} \rightarrow A_{xc} \end{aligned} \quad [9]$$

Este último cambio en la expresión del potencial de intercambio-correlación es consecuencia de la inclusión de la perturbación dependiente del tiempo, que es un problema no totalmente resuelto a día de hoy (problema de la v-representabilidad dependiente del tiempo), ya que presenta la cuestión de la existencia de tal potencial. Desde el punto de vista computacional las transformaciones de [9] están garantizadas por la aproximación adiabática local:

$$\frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \sim \left(\frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_t \rightarrow \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}', t')} \left\{ \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \right\} \sim \delta(t-t') \frac{\delta^2}{\delta \rho(\vec{r}')} \left\{ \left(\frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_t \right\} \quad [10]$$

que es razonable físicamente en primera aproximación y útil para aplicaciones computacionales.

4.2 Inclusión de modelos de disolvente

Existen básicamente cuatro enfoques conceptuales que permiten el desarrollo de herramientas computacionales más o menos directas: 1) Métodos basados en funciones de expansión de la ecuación de estado del virial, en ecuaciones integrales de las funciones de correlación o en teoría de perturbaciones^[12]; 2) métodos basados en simulación de líquidos como el de Montecarlo, o el de dinámica molecular, donde el líquido es un colectivo estadístico con evolución temporal bajo ciertas reglas^[13]; 3) métodos basados en una distribución continua del solvente y 4) métodos basados en una descripción de la interacción soluto-solvente formando una superestructura, supermolécula o cluster. Estas dos últimas son las que se tratarán con más detenimiento. Las otras dos no se usaron en esta Tesis, pero plantean una alternativa fiable y potente para futuras investigaciones. El desarrollo de técnicas híbridas sobre estas (QM-MM) no solo se circunscribe al estudio de fase líquida sino a interfases muy variadas (complejos enzimáticos u otras interacciones de interés biológico), que son más costosos que los clásicos antes mencionados, no solo en tiempos de computación sino en la adecuada descripción de las etapas de la simulación.

4.2.1 Modelos de continuo^[14]

Esta metodología SCRF (Self-Consistent Reaction Field) se basa en el modelo del continuo polarizable (PCM) en el que se considera el efecto del disolvente como continuo y al soluto en dicho medio. La relajación por solvatación es autoconsistente a largas distancias y deja el efecto local paramétricamente o como un promedio. Esto puede hacerse debido a que la partición de la energía libre de solvatación no es única y las zonas del borde de la cavidad del soluto- entorno del solvente deben ser tratadas con modelos independientes reemplazando, o no, la solución exacta de Poisson por una aproximada. El mecanismo de relajación por solvatación se produce en tres fases: i) considerando el solvente puro y continuo con cierta constante dieléctrica, se crea una cavidad en su seno, con constante dieléctrica de vacío, que genera un material dieléctrico con el correspondiente cambio de energía libre ($\Delta G_{cav} > 0$); ii) al introducir el soluto en la cavidad anterior, polariza el continuo del solvente que a su vez crea un campo de reacción en el soluto cuya contribución neta se considera como un cambio de energía libre electrostática ($\Delta G_{ele} < 0$); y iii) nuevamente este campo de reacción perturba el medio y su polarización cambia, contribuyendo con una energía de inducción, dispersión o polarización ($\Delta G_{rea} < 0$). Así:

$$\Delta G_T = \Delta G_{ele} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{rea} = \Delta G_{ele} + \Delta G_{nel} \quad [11]$$

El último término (ΔG_{nel} , cambio de energía libre no electrostática) es más general, no sólo incluye los efectos no electrostáticos ya vistos en un modelo simple considerado, sino además los correspondientes a interacciones locales (intercambio-repulsión del soluto-solvente, de Van der Waals u otras de corto alcance). Suele depender de variables geométricas acopladas con las de la función electrónica del soluto, lo cual da una dependencia en la optimización de geometría pero no en la determinación de los orbitales moleculares, exceptuando los formalismos donde estos términos se incluyen en el proceso SCRF.

La ecuación de Schrödinger es

$$(H^0 + \frac{1}{2}V_R)\Psi = E\Psi \quad [12]$$

V_R incluirá los términos no electrostáticos de manera paramétrica o explícita, dependiendo de qué formalismo se utilice en el proceso SCRF. Tomando $V_R = V_{ele}$, en cuyo caso únicamente el problema electrónico es resoluble,

podemos reescribir [12] como $G_{ele} = \langle \Psi | H^0 + \frac{1}{2}V_{ele} | \Psi \rangle$ lo que finalmente da $\Delta G_{ele} = G_{ele} - \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle$

Las aproximaciones para V_{ele} más utilizadas son:

- 1) Expansión multipolar (MPE)
- 2) Modelo de Born generalizado (GB)
- 3) Superficie de carga aparente (ASC)
- 4) Carga imagen (IMC)
- 5) Métodos de diferencias finitas (FDM)
- 6) Métodos de elementos finitos (FEM)

Las tres primeras, de carácter analítico, son los que trataremos; y las tres últimas, las de naturaleza numérica, solo se indican con carácter informativo. Hay que decir que los métodos analíticos son metodológicamente dependientes de la definición de las formas de la cavidad, ya que sus eficiencias son sensibles a las mismas.

Pueden ser: a) formas regulares (esferas, elipsoides, cilindros, etc) y b) formas moleculares (unión de formas regulares). Hoy en día prácticamente todas las implementaciones son del tipo b). MPE es más sensible a la forma molecular que ASC. MPE representa el potencial como expansión de un centro en términos de los armónicos esféricos a orden uno. Las cavidades son consideradas como superposiciones de las esferas centradas en los núcleos con radios iguales a los valores de Bondi, que hacen la cavidad consistente con la teoría de líquidos polares de Onsager. En ASC, V_R es expresado en términos de un conjunto de cargas virtuales que cumplen numéricamente la ecuación de Poisson con las condiciones de contorno adecuadas (el llamado problema de la carga periférica hace referencia al inconveniente del exceso de densidad de carga en el exterior de la cavidad) y la renormalización de carga superficial. Las versiones más recientes plantean la estrategia de la cavidad dual: las contribuciones no electrostáticas usan la superficie de Van der Waals con los radios de Pauling, y las electrostáticas la superficie expuesta al solvente con los radios atómicos escalados por un factor dependiente del solvente. El desarrollo de V_R en GB utiliza una solución aproximada de la ecuación de Poisson (generalización multipolar de la ecuación de Born de un centro) en la que se distribuyen monopolos en la cavidad con un radio atómico de Born efectivo. Aquí los monopolos se basan en correcciones enlace-dipolo a las cargas de Löwdin, el llamado modelo 2 de carga (CM2).

Por otra parte las soluciones de la ecuación [12] pueden agruparse como:

- 1) Iterativas donde Ψ es actualizada hasta convergencia y en general pocos pasos son suficientes.
- 2) Directas, en las que en la ecuación [12] es reemplazada la energía por las el cambio de energía libre ya vistas ($V_R = V_{le}$).
- 3) Mediante métodos de campo de reacción directos. En éstas, a diferencia de las anteriores, plantean la solución como un problema lineal: V_R es una distribución de carga elemental instantánea y no una distribución promedio. Esta es usada en problemas dinámicos.
- 4) Sin solución. donde el problema de solvatación se trata por métodos clásicos, no requiere la solución de la ecuación [12].

Volviendo a la ecuación [11], para la evaluación de los términos no electrostáticos podemos decir que en general se agrupan en alguna de las siguientes aproximaciones:

- 1) Formalismo del campo de reacción.
- 2) Uso de potenciales de dispersión átomo-átomo acoplado al continuo del solvente.
- 3) Uso de potenciales de dispersión átomo-átomo acoplado al empaquetamiento discreto del solvente.
- 4) Uso de formulas empíricas relacionados con la superficie de la cavidad.

Las aproximación del apartado 1 incorporan en V_{nel} el término de dispersión de London. En las que usan potenciales de dispersión, apartados 2 y 3 se usa ΔG_{rep} como un potencial empírico del par soluto-solvente utilizado en distribuciones no homogéneas del solvente. Por último, las fórmulas de dispersión ajustadas por regresión lineal en el apartado 4, son función de la geometría de la cavidad.

Otro de los términos incluidos en el término no electrostático son las energías libres de cavitación, que se basan en diferentes parámetros del soluto que en general son evaluadas separadamente de la ecuación [12]:

- a) Tensión superficial con y sin correcciones microscópicas.
- b) Compresibilidad isoterma.
- c) Coeficientes de expansión térmica y parámetros geométricos.

Por último, basándonos en las aproximaciones para V_{ele} , los términos de corto alcance considerados para MPE, GB y ASC tienen la característica común de usar cavidades de forma molecular como superposiciones de la esferas atómicas centradas en los núcleos. MPE usa los mismos radios atómicos para los términos electrostáticos como los no electrostáticos (de Van der Waals). Así dichos términos de corto alcance son estimados como suma de las contribuciones atómicas parciales accesibles al solvente cuyas constantes de proporcionalidad son optimizadas empíricamente. ASC toma la energía de cavitación de la teoría Pierotti-Claverie de la partícula escalada que usa como ya se dijo la estrategia de la cavidad dual. GB, sin embargo, trata las interacciones de corto alcance en términos de las tensiones superficiales atómicas empíricas, como la cavitación, dispersión y estructura del solvente en la primera capa de solvatación. Los términos electrostáticos se combinan con los no electrostáticos usando la estrategia de la cavidad dual.

Los resultados teóricos presentados para este modelo de solvente continuo son de una implementación del tipo MPE y se mostraran en el capítulo de resultados teóricos. Las pruebas realizadas con la molécula de referencia 1 (con sustituyentes en R_1 y $R_2 = -H$), en los entornos de disolvente estudiados (AcH, DCM, MeCN y p-dioxano), presentó problemas de convergencia en las optimizaciones de geometría debidos a los solapamientos de las superficies soluto-solvente. Por ello solo fueron posibles cálculos de no equilibrio con respecto a los procesos de polarización entre el campo de reacción del solvente y la densidad de carga del estado electrónico fundamental. Si bien la solución a este problema pasa por una mayor meticulosidad en las superficies elegidas, lo consideramos fuera del alcance de esta Tesis.

4.2.2 Modelos de superestructura o supermolécula^[15]

Las interacciones específicas del disolvente, dadas en las moléculas en disolución estudiadas en esta Tesis, pueden tratarse con esta metodología que se basa en el modelo de superestructura. Los efectos a largo alcance entre el soluto y solvente, como las interacciones electrostáticas, no pueden ser consideradas con dicho modelo. En la introducción de la ecuación [11] se indicó que las interacciones de corto alcance incluidas en el término no electrostático en los modelos de continuo se introduce de forma paramétrica. Ahora en los modelos de tratamiento “discreto” de esta sección se establecen un efecto individual o específico del medio circundante a la molécula. Efectos conformacionales pueden estudiarse directamente bajo la influencia de dichas interacciones de corto alcance.

Las aproximaciones consideradas en este modelo consisten en calcular las interacciones de las estructuras de una o varias moléculas de solvente sobre la del soluto en un agregado o “cluster” llamado supermolécula o superestructura. Esta supermolécula incluye las características microscópicas buscando sus zonas de solvatación más favorables. La búsqueda de estas zonas específicas hace de la metodología un modelo muy adecuado para estudios de dimerización y en general procesos en los que hay una alta dependencia de la posición del solvente alrededor del soluto (hidratación, acidez/basicidad, formación de zwitteriones, etc). A diferencia de los modelos de continuo, éstos son más costosos computacionalmente hablando, ya que los grados de libertad geométricos crecen muy rápidamente con el número de moléculas de solvente.

Existen dos formas para la obtención de las geometrías más apropiadas:

- 1) Simulaciones mecano-estadísticas para reproducir los potenciales de interacción soluto-solvente y solvente-solvente^[16].
- 2) Distribución aleatoria del solvente para la obtención del mínimo de energía por procedimientos de optimización^[17].

En la segunda, se requiere minimizar la energía potencial soluto-solvente que es una hipersuperficie de múltiples mínimos locales (MMH, Multiple Minima Hipsurface). Sobre éste volveremos más adelante en la última parte de esta sección, pues es el utilizado en la Tesis.

En las simulaciones de potenciales de apartado 1, se usan técnicas numéricas de mecánica molecular y métodos de Montecarlo en base a la estructura y propiedades mecánicas de equilibrio del líquido, mediante la definición de funciones de correlación. Este concepto da cuenta de la falta de independencia entre las partículas, es decir de la correlación entre ellas. Mediante este modo pueden tratarse efectos dinámicos con tiempos de vida configuracionales del orden de los picosegundos, que solo pueden tratarse estadísticamente.

Otro tipo de técnicas para estas simulaciones son las que consideran una selección “ad hoc” de las potenciales intermoleculares del líquido. Estos potenciales, empíricos o semiempíricos, suelen expresarse como suma de pares pertenecientes al agregado y pueden tener los siguientes componentes:

- a) La energía de Coulomb: $E_{el} = K / \epsilon \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$; donde r_{ij} la distancia entre las cargas q_i y q_j ; y ϵ la constante dieléctrica del medio; Tiene un tratamiento sencillo pues las fuerzas electrostáticas son aditivas y repulsivas ($K > 0$). Las cargas atómicas parciales (q_i y q_j) se toman

inicialmente del estudio de orbitales moleculares, escalándolas para reproducir los datos de los momentos dipolares vectoriales en fase gas. Los modelos electrostáticos consideran como única componente esta interacción, que siendo muy reduccionista, funciona muy bien para distancias de equilibrio ya que a esas distancias las contribuciones no electrostáticas se compensan mutuamente y se cumple $E_{el} \sim E_{total}$. Las diferentes variantes se relacionan según como se considere las cargas puntuales.

- b) La energía de inducción, que es resultado de la distorsión por la mutua polarizabilidad (α) de los dipolos involucrados, no es aditiva pues depende cuadráticamente de la energía de

interacción: $E_{in} = -K \frac{(\alpha_j q_i^2 + \alpha_i q_j^2)}{r_{ij}^6}$, obsérvese el signo negativo del carácter atractivo.

- c) Las energías de repulsión y dispersión: $E_{nb} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^n} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}$; donde A_{ij} y B_{ij} corresponden a

constantes dependientes del par. Son de carácter no enlazante y también son llamadas potenciales de Lennard-Jones (n=12). Obsérvese que la forma funcional de la parte atractiva (segundo término) es parecido a la de inducción, pero fenomenológicamente deriva de las fluctuaciones de las densidades electrónicas que requieren un tratamiento cuántico, tampoco son aditivas. La parte repulsiva, el término positivo, produce un efecto de suavidad en las nubes electrónicas a cortas distancia, ya que en esos dominios próximos se comportarían los pares como esferas rígidas.

- d) La energía de enlace de hidrógeno: $E_{hb} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$ que se considera como una forma funcional del tipo de interacción no enlazante visto anteriormente en el apartado (c) tomando como $A_{ij} = A_{DA} = A$, $B_{ij} = B_{DA} = B$ y $r_{ij} = r_{DA} = r$ y donde $i = (D)ador$ y $j = (A)ceptor$ representan los átomos dador y aceptor. En general $n \in [4,12]$ y $m \in [3,10]$. Para enlaces de hidrogeno con oxígeno (aceptor) los mejores ajustes son para n=5 y m=4. La obtención de los coeficientes A y B son por ajuste a un potencial tipo Morse (E vs R_{DA}):

$$E = D_e \left(1 - e^{-a(R_{DA} - R_{DA}^{\min})} \right)^2; \text{ siendo } R_{DA}^{\min} \text{ es el radio interatómica de equilibrio del sistema, } D_e$$

su energía de disociación y a la constante anarmónica.

Por razones operativas la forma más común del potencial de pares es la interacción centro-centro tipo:

$$U_{ij} = \sum_{A \in i} \sum_{B \in j} u_{AB}(r_{AB}) \text{ donde } i, j \text{ son moléculas y } A, B \text{ los centros de interacción. Las formas radiales centro-}$$

centro u_{AB} son del tipo Lennard-Jones, Sutherland, etc.

La suma de pares tiene que satisfacer dos requisitos y deben ser:

- No singular, convergente y no colapsante que son condiciones de estabilidad matemática. Estas se traducen en que las partículas no solapen de manera indefinida evitando un colapso global.

- Temperadas y atractivas que hacen referencia a la estabilidad física del sistema, de tal modo que se asegure el no desperdigamiento del sistema (energía libre infinita).

Volviendo al segundo apartado para la obtención de las geometrías más apropiadas mediante la distribución aleatoria del solvente, y que dejamos para el final de esta sección, pues es el usado en los resultados teóricos de la Tesis: La determinación de potenciales intermoleculares en la modalidad de optimización MMH citada más arriba^[17]. Para dicha determinación se calcula la diferencia entre la energía total de la superestructura en función de los parámetros geométricos que definen su posición relativa (Ω_{ij}) y la de los componentes del sistema aislados:

$$U(\Omega_{ij}) = E(\Omega_{ij}) - (E_i + E_j) \quad [13]$$

Dependiendo del nivel de cálculo, las soluciones pueden clasificarse en dos grupos:

- Soluciones “ab initio” con o sin inclusión de correlación electrónica (MP, CI, MCSCF, etc) que son las más sofisticadas y costosas computacionalmente
- Soluciones semiempíricas que suprimen la evaluación matemática de algunas interacciones (las mas costosas en tiempo de cálculo) y parametrizan otras (por comparación con valores experimentales). En éstas, un mayor número de sistemas componentes pueden tratarse, siendo especialmente útiles en el estudio de reactividad química (calculo de calores de formación y otras funciones termodinámicas). Al estudiarlas, las energías absolutas no son significativas, por lo que la elección de una referencia para la obtención de energías relativas es necesaria y problemática.

Si consideramos la ecuación [13], $E(\Omega_{ij})$ puede dividirse en: energía electrostática (E_{el}), de intercambio (E_{ex}), de polarización (E_{pol}) y de transferencia de carga (E_{CT} , Charge Transfer). Pero dicha partición no siempre es trivial y entraña ciertas dificultades:

- Errores en la estimación de las diferencias de la ecuación [13].
- Ajustes a expresiones analíticas empíricas.
- Efectos de N-cuerpos.

Los errores en las diferencias en el apartado i. se deben al hecho de utilizar el mismo conjunto de base atómica para el sistema aislado que para la superestructura; esto lleva consigo el llamado error de superposición de base (BSSE, Basis Set Superposition Error) pues la base de la superestructura es doble de la aislada y por tanto mucho más precisa. Por otra parte, la extensión de la base tiene unos efectos sobre las energías de interacción particionadas:

- E_{el} mejora su descripción cuando las funciones de base añaden polarización, ya que demuestran relativa debilidad para reproducir el potencial electrostático molecular.
- En E_{ex} , una base suficientemente grande no muestra más sensibilidad que la E_{el} , de hecho las funciones con polarización no muestran influencia significativa, sin embargo la peor calidad subestima la interacción.
- E_{pol} crece monótonamente con la ampliación de la base.
- E_{CT} es muy sensible al tamaño de la base, pasando de valores negativos a positivos con el aumento de la misma.

Estos efectos pueden minimizarse con el uso de métodos y funciones de base apropiadas como veremos más adelante.

Respecto a los apartados ii. e iii., que corresponden a ajustes semianalíticos y consideraciones de N-cuerpos, un enfoque de tipo perturbacional es muy atractivo, pues da directamente términos analíticos que pueden reducirse a contribuciones aditivas de pares átomo-átomo, siempre que cumplan los requisitos de estabilidad matemática y física reseñados. Todo ello implícitamente facilita la interpretación de los términos que permiten la inclusión de los efectos de N-cuerpos. Mediante este tratamiento solo se considera la primera esfera de solvatación que desprecia buena parte de la energía electrostática; para evitarlo se usan métodos perturbacionales de segundo orden o superiores, extendiendo la influencia de la solvatación. En general, este desarrollo, por ser analítico, puede hibridarse con las técnicas de simulación mecano-estadísticas que se vieron al principio de la sección.

Otro enfoque para resolver el problema de N-cuerpos es el uso de modelos de potenciales efectivos; los cuales optimizan las distancias soluto-solvente a partir de un espacio configuracional arbitrariamente extenso. Se basan en los desarrollos multipolares originales de Clementi^[18a,b] y Fraga^[18c].

Los programas utilizados para la optimización de MMH en esta Tesis, se han introducido en el capítulo “Materiales y Técnicas” en la sección de “Herramientas Computacionales”. Una variación interesante y novedosa a nivel conceptual, la usada en esta Tesis, la describiremos a continuación del desarrollo general del método^[19].

En este método, los efectos del entorno son generados de tal manera que las configuraciones de los cluster sean aleatorias, es decir que la distribución de las moléculas de solvente alrededor de las de soluto, lo sean. Tales elecciones aleatorias deben cumplir la hipótesis ergódica (HE) que permitirá evaluar propiedades de equilibrio con garantías. Esta nos dice básicamente que el promedio temporal de una función dinámica coincide con su promedio espacial en una trayectoria dada ($\bar{F} = \langle F \rangle$). Las trayectorias están relacionadas con las variables geométricas de configuración implícitamente generadas Ω_{ij} : la trayectoria seguida en la hipersuperficie, debe ser aperiódica, y un conjunto de puntos que estén fuera de ella, deberán tender medida nula. Esta es la razón básica por la que se eligen clústeres aleatorios. En la practica (se utiliza el programa GRANADA, diseñado para generar estos clústeres), se elige una distancia entre soluto solvente de la caja de solvatación de volumen: $(2nr_{solvente} + 2r_{soluto})^3$, para la primera molécula de solvente n=1. Para las sucesivas adiciones de moléculas de solvente n=2,3..., lo que significa que se colocan al azar n moléculas de solvente en la caja de volumen dado. Las distancias utilizadas para los solventes y solutos se dan la **Tabla 1**.

Tabla 1. Diámetros aproximados de los compuestos estudiados y disolventes utilizados.

	1 [†]	13	12	14	4'3 ^{†‡}	43 ^{†‡}	3'4	3'2=32 [‡]	AcH	DCM	MeCN	pdiox
2r (Å)	7.0	9.2	9.6	9.3	12.3	10.9	10.3	11.3	3.5	2.6	3.0	4.8

[†] también para su tautómero.

[‡] también para todos sus rotámeros.

Posteriormente se optimizan estas configuraciones del cluster con un método semiempírico: el AM1 con base atómica estándar de Slater. El hecho de elegir un hamiltoniano semiempírico, hace que se simplifiquen problemas: a) el esfuerzo computacional acorde a la calidad de método; b) la inclusión de correlación

electrónica, importante en el tratamiento de interacciones de largo alcance; c) la sobrestimación del BSSE. El esfuerzo calidad/cuantitatividad de los métodos semiempíricos es hoy día asumible tanto computacionalmente como por la variedad de metodologías. Las parametrizaciones semiempíricas ya incluyen de por sí esquemas de correlación generales que las hacen atractivas en referencia al apartado b). Es más, la utilización de un conjunto de base atómica ortogonal, como la de Slater, elimina el BSSE.

Tras la optimización de MMH, los mínimos locales obtenidos ya tienen en cuenta el efecto del entorno y pueden representar las propiedades termodinámico-estadísticas de las asociaciones soluto-solvente además sólo consideran aquellas celdas que tengan un verdadero significado estadístico para los posibles reordenamientos en la “caja” de solvatación en el equilibrio. Por ello que este recubrimiento del espacio configuracional Ω_{ij} garantiza el cumplimiento de la HE.

La energía de cada celda ε_i , representa un microestado del sistema completo. La idea es encontrar un conjunto reducido de microestados con mayor contribución al proceso en cuestión y que sirva como un modelo macroscópico del colectivo. La energía total depende del reordenamiento molecular y de su factor de participación en el cluster. Así:

$$E = \sum_i f_i \varepsilon_i \quad [14]$$

La energía ε_i , como ya se indicó más arriba, corresponde al autovalor del cluster optimizado. Los factores de peso siguen la distribución de Maxwell-Boltzmann permitiendo el cálculo de poblaciones relativas de los estados en equilibrio térmico:

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{N} &= \frac{g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/RT}}{q} \\ q &= \sum_i g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/RT} \end{aligned} \quad [15]$$

La función de partición q se define para un colectivo canónico termodinámico-estadístico de la cual se deducen las funciones termodinámicas energía libre de Helmholtz, energía interna y entropía respectivamente:

$$\begin{aligned} A &= -RT \ln(q) \\ E &= RT^2 \left[\frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right] = RT^2 \frac{q'}{q} \\ S &= R \ln(q) + \frac{E}{T} \end{aligned} \quad [16]$$

También por las relaciones de Maxwell pueden escribirse el resto de las funciones termodinámicas entalpía (H) y energía libre de Gibbs (G): $\Omega = \Omega' + PV$, donde $\Omega' = E$ ó A y $\Omega = H$ ó G respectivamente.

Si se pretende calcular las variaciones debidas a la asociación debe elegirse como escala relativa la de las moléculas aisladas como en la ecuación [13] ya que $\Delta \varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon^{ref} = \varepsilon_i - (\varepsilon_{total}^{solvente} + n \varepsilon_{total}^{soluto})$. De esta manera también se define la función de partición relativa (q^*) que se relacionan con q como:

$$q^* = \sum_i g_i \cdot e^{-\Delta \varepsilon_i/RT} = \underbrace{e^{\varepsilon^{ref}/RT}}_k q = k \cdot q.$$

En este estado de referencia el sistema se considera como un cluster virtual donde los estados traslacionales, vibracionales y rotacionales son idénticos al de referencia, sin interacción con sus sistemas componentes. Esto es significativo para los grados de libertad de translación pues no dependen de la geometría molecular. Sin embargo los modos rotacionales y vibracionales son distintos ya que la geometría optimizada de las moléculas componentes aisladas no son las mismas que las del cluster. Como aproximación puede decirse con cierta generalidad que los grados de libertad rotacionales pueden considerarse ligeramente distintos si el entorno geométrico de pseudoesférico y los 3N-6 grados vibracionales son de baja frecuencia debido a las interacciones de largo alcance consideradas. Por ello en el estado de referencia $q = 1$. Así las funciones termodinámicas para el proceso de asociación pueden expresarse como:

$$\begin{aligned}\Delta\Omega_{asoc} &= \Omega - (\Omega)^{ref} \\ \Delta\Omega'_{asoc} &= \Omega' - (\Omega')^{ref} \\ S_{asoc} &= S - S^{ref} \end{aligned} \quad [17]$$

Una de las peculiaridades para que las contribuciones de los cluster generados aleatoriamente sigan la HE son las situaciones de degeneración: a) celdas con la misma energía y geometría o al menos simétricas; b) celdas con la misma energía pero geometría distinta. Las primeras no añaden información nueva a la función de partición y pueden detectarse cuando las energías finales son muy similares para celdas iniciales diferentes. Para eliminarlas se usa una de las métricas discretas de similitud química, llamada índice de Tanimoto^[20]. No extenderemos más este concepto que queda fuera de esta Tesis; únicamente decir que define la similaridad como uno extendido del índice de Jaccard^[20b], utilizando el concepto de similaridad coseno y que permite similaridades entre 0 y 1. En esta Tesis el índice se tomo como 0.850.

Por otra parte las degeneraciones del tipo b antes mencionadas deben ser incluidas meticulosamente. Esto quiere decir que por ejemplo si nuestro sistema se compone de n moléculas de solvente la adición de n+1 más aleatoriamente puede que no considere la situación de partida con n moléculas de solvente más una aleatoria. Esto no incumple la HE pues esta trayectoria en el espacio configuracional es de medida nula al no aparecer en el sistema de n+1 moléculas de solvente y el recubrimiento del espacio configuracional es más aperiódico. Ahora bien el significado químico-físico molecular de las interacciones dadas no es del todo claro, pues tiene un carácter puramente aleatorio.

Si $n \geq 2$ debemos considerar además la asociación solvente-solvente que debe eliminarse si queremos considerar la asociación pura de solvente-soluto:

$$\begin{aligned} A + nS &\rightleftharpoons A - S_n & \Omega^{asoc} &= \Omega(A - S_n) - \Omega(A) - n\Omega(S) \\ S_n &\rightleftharpoons nS & -\Omega^{asoc}_{solv} &= -[\Omega(S_n) - n\Omega(S)] \\ \hline A + S_n &\rightleftharpoons A - S_n & \Omega^{asoc} - \Omega^{asoc}_{solv} &= \Omega(A - S_n) - \Omega(A) - \Omega(S_n) \end{aligned} \quad [18]$$

De tal manera que solo hay que recalcular las funciones termodinámicas definidas en [17] restándole la de asociación del solvente puro.

Hasta aquí el tratamiento es análogo al tomado del original^[19]. La novedad introducida en esta Tesis es la incorporación de procesos de Markov en la generación del espacio configuracional que, además de producir una

convergencia mejorada en el calculo de funciones termodinámica, tiene en cuenta la intuición químico-física del proceso simulado por la superestructura. Primero hay que demostrar que este proceso no incumple las condiciones que se exigen de la HE y después implícitamente describir la generación de estos procesos estocásticos.

Supongamos un experimento mental como el de la aguja de Georges-Louis Leclerc, Conde de Buffon (1707-1787). El juego consiste en lazar una aguja de longitud L sobre un papel con un conjunto de líneas trazadas paralelamente de espaciado $2L$. ¿Cuál es la probabilidad de que la aguja caiga sobre una de estas líneas? Contestar a esta pregunta no es fundamental aquí, pero arrastra a un enfoque que es de utilidad. Este juego es un proceso estocástico de ensayos independientes y la probabilidad no dependerá de como sea el suceso anterior. En fase líquida los procesos de ensayos independientes aunque útiles no son muy eficaces pues no siempre revelan las interacciones fundamentales en un esquema de superestructura. Los procesos de Markov son aquellos en los que el resultado de cada ensayo depende únicamente del resultado previo. Rigurosamente, dicho proceso puede escribirse como $p_j^{(N)} = \sum_i p_i^{(N-1)} \cdot P_{ij} = p^{(N-1)} \cdot P$, donde P_{ij} es la matriz de transición definida

como la matriz de probabilidades de una vez ocurrido el suceso i el siguiente sea j ; y $p_j^{(N)}$ es el vector de probabilidad que suceda el paso N considerado. Si N es suficientemente grande, $p_j^{(N)}$ puede tender a una distribución estacionaria que no siempre es única. Bajo ciertas condiciones, que un líquido puede cumplir^[17] (recurrentemente positivo, cerrado e irreducible), esta distribución es única en un número finito de pasos ($\pi = \lim_{N \rightarrow \infty} p^{(0)} P^N$). En la práctica no se toman todos los sucesos del proceso markoviano sino solo una secuencia determinada de sucesos denominada cadena. Este paso no es trivial pero si el proceso sigue a HE se garantiza que algún subconjunto de sus estados le corresponda una distribución estacionaria y por tanto cualquier cadena acabe atrapada en dicho subconjunto. Esta ergodicidad de las cadenas permite realizar los promedios espaciales del equilibrio como promedios sobre las cadenas.

El paso crucial de tipo práctico es la generación de dichas cadenas; para ello se eligió el mínimo de la primera configuración con 1 molécula de solvente como $p^{(0)}$ y a su vez el mínimo de cada sucesiva adición de la nueva molécula de solvente como siguiente paso. Se demuestra que la convergencia de las funciones termodinámica a través de sus funciones de partición son más rápidas que con la elección aleatoria y son menos sensibles a transitorios del espacio configuracional degenerado. Por otro lado, al considerarse la ecuación [18] en una cadena de Markov se deduce que la adición nueva de una sola molécula de solvente a la configuración previa intrínsecamente se elimina la asociación solvente-solvente. Esto se verá con claridad en el apartado de resultados teóricos.

Se generaron 25 configuraciones aleatorias para cada una de las celdas posibles de soluto más n moléculas de solvente. De ellas, el índice de Tanimoto considerado (0.850), hace que sobrevivan por similitud alrededor de un 70% de las aleatorias generadas, las cuales garantizan un eficiente recubrimiento del espacio configuracional. Nosotros consideramos hasta $n=4$ moléculas de solvente para las superestructuras estudiadas. La primera molécula de solvente es la que en promedio tiene la mayor energía de interacción soluto-solvente y es la que sirve como modelo para el cálculo de otras propiedades electrónicas.

REFERENCIAS

- [1] (a) T. Clark; *A Handbook of Computational Chemistry*; John Wiley and Sons, **1985**. (b) M.J.S. Dewar; *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*; McGraw-Hill, **1969**. (c) J.A. Pople, D.L. Beveridge; *Approximate Molecular Orbital Theory*; McGraw-Hill, **1970**. (d) J.J.P. Stewart; *J. Computer-Aided Molecular Design*, 4(1), 1-103, (**1990**). (e) J.J.P. Stewart; *J Comput. Chem.* 10(2), 209-220, (**1989**) e ibid. 221-264. (f) L.A. Montero, L. Alfonso, J.R. Alvarez, E. Perez; *Int. J. Quantum Chem.*, 37(4), 465-483, (**1990**). (g) M.P. Repasky, J. Chandrasekhar y W.L. Jorgensen; *J. Comp. Chem* 23(16), 1601-1622, (**2002**). (h) M.I. Bernal-Uruchurtu, M.T.C. Martins-Costa, C. Millot y M.F. Ruiz-López; *J. Comp. Chem.* 21(7), 572-581, (**2000**). (i) M. I. Bernal-Uruchurtu y M. F. Ruiz-López; *Chem. Phys. Lett.* 330(1-2), 118-124, (**2000**).
- [2] (a) R.G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989**. (b) M. E. Casida; *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules* en Cap.5, pag. 155-192 de *Recent Advances in Computational Chemistry Vol.1: Recent Advances In Density Functional Methods (Part I)*, Ed. D. P. Chong; World Scientific **1995**. (c) P. Bour, *J. Comp. Chem.* 21(1), 8-16, (**2000**). (d) R. Stowasser and R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.* 121(14), 3414-3420, (**1999**). (e) E.V. Ludeña; *J. Mol. Struct. (Theochem)* 709(1-3), 25-29, (**2004**). (f) N. Russo, Y. Abashkin, P. Calaminici, T. Mineva, E. Sicilia y M. Toscano; *Gaussian Density Functional Method: An Alternative Tool for the Prediction of Physico-Chemical Properties* en Cap. 9, pag. 335-367 de *Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 1: Recent Advances In Density Functional Methods (Part I)*, Ed. D. P. Chong; World Scientific **1995**.
- [3] J.L.Gu. Coronado; *Estudio Teórico por Métodos Semiempíricos de la 1,8-naftalimida N-sustituída y sus derivados 3 y 4 amino y metoxi*, Tesina de licenciatura **2000** UAM.
- [4] J.L.Gu. Coronado, E. Martín, L.A. Montero, J.L.G. Fierro y J.M. García de la Vega; *J. Phys. Chem. A*, 111(39), 9724-9732, (**2007**).
- [5] P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker; *Chem. Rev.* 103(5), 1793-1873, (**2003**).
- [6] (a) R.S. Mulliken; *J. Chem. Phys.* 2(11), 782-793, (**1934**). (b) E.P. Gyftopoulos, G.N. Hatsopoulos; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 60(3), 786-793, (**1968**). (c) P.R. Wells; *Prog. Phys. Org. Chem.* 6, 111-145, (**1968**). (d) S.S. Batsanov; *Russ. Chem. Rev.* 37(5), 332-351, (**1968**). (e) R. Ferreira; *Adv. Chem. Phys.* 13, 55-84, (**1969**). (f) K.D. Sen; *Electronegativity; Structure and Bonding* 66; Springer-Verlag, **1987**. (g) D. Bergman y J. Hinze; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35(2), 150-163, (**1996**).
- [7] (a) F. De Proft, J.M.L. Martin y P. Geerlings; *Chem. Phys. Lett.* 250(3-4), 393-401, (**1996**). (b) F. De Proft, F. Tielens y P. Geerlings; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 506(1-3), 1-8, (**2000**).
- [8] (a) F. De Proft y P. Geerlings; *J. Chem. Phys.* 106(8), 3270-3279, (**1997**). (b) L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari y J.A. Pople; *J. Chem. Phys.* 109(1), 42-55, (**1998**). (c) G. De Oliveira, J.M.L. Martin, F. De Proft y P. Geerlings; *Phys. Rev. A*, 60(2), 1034-1045, (**1999**).
- [9] (a) P.R. Rablen, S.A. Pearlman y J. Finkbiner; *J. Phys. Chem. A*, 103(36), 7357-7363, (**1999**). (b) Z. Zhou, R.G. Parr y J.F. Garst; *Tetrahedron Lett.* 29(38), 4843-4846, (**1988**).
- [10] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer y N.C. Handy; *J. Chem. Phys.* 109(15), 6264-6271, (**1998**).
- [11] (a) P. Perez y A. Toro-Labbé; *Theor. Chem. Acc.* 105(6), 422-430, (**2001**). (b) J. Zevallos y A. Toro-Labbé; *J. Chil. Chem. Soc.* 48(4), (**2004**). (c) C. Morell, A. Grand y A. Toro-Labbé; *Chem. Phys. Lett.* 425(4-6), 342-346, (**2006**).
- [12] J.A. Barker y D. Henderson *Rev. Mod. Phys.* 48(4), 587-671, (**1976**).
- [13] W.F. van Gunsteren y H.J.C. Berendsen; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 29(9), 992-1023, (**1990**).
- [14] (a) J. Tomasi; *Continuum Computational Methods to Study Chemical Problems in Solution* en Cap 1, Pag. 25-43 de *AIP Conference Proceedings #330 E. C. C. 1 Computational Chemistry*, Eds. F. Bernardi y J-L Rivail, **1994**. (b) M.F. Ruiz-López; *Efectos de disolvente en las reacciones químicas*, en Cap. 12, Pags. 279-299 de *Temas Actuales de Química Cuántica*; Documentos de trabajo 29 Eds. J. Fernández Rico y J. M. García de la Vega, UAM, Madrid,

-
- 1998.** (c) J.L. Rivail y D. Rinaldi; *Liquid State Quantum Chemistry: Computational Applications of the Polarizable Continuum Model*, en pag. 139-174 de *Computational Chemistry. Reviews of Current Trends Vol. 1*; Ed J. Leszczynski World Scientific **1996.** (d) C. Curutchet, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, M.F. Ruiz-López, D. Rinaldi, M. Orozco y F.J. Luque, *J. Comput. Chem.* 24(3), 284–297, (**2003**).
- [15] B. Pullman; *Environmental effects on molecular structure and properties proceedings of the eighth Jerusalem symposium on quantum chemistry and biochemistry held in Jerusalem*; D. Reidel Publishing Co. **1976**.
- [16] M. P. Allen y D.J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press; Oxford, **1987**
- [17] M.F. Nuñez y L.M. Sesé Sánchez; *líquidos moleculares* en Cap. 9, Pag.203-222 de *Química teórica v.III, Estructura, interacciones y reactividad*. Colección nuevas tendencias vol. 14, Coordinador S. Fraga CSIC **1991**.
- [18] (a) H. Popkie, H. Kistenmacher y E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 59(3), 1325-1336, (**1973**); (b) J. A. Backer y R.O. Watts, *Chem. Phys. Lett.*, 3(3),144-145, (**1969**). (c) S. Fraga, *J. Comput. Chem.* 3(3), 329-334, (**1982**).
- [19] (a) L.A. Montero, A.M. Esteva, J. Molina, A. Zapardiel, L. Hernández, H. Márquez y A. Acosta; *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (46), 12023 -12033, (**1998**). (b) L.A. Montero, J. Molina y J. Fabian; *Int. J. Quantum Chem.* 79(1), 8-16, (**2000**). (c) N. Mora-Diez, L.A. Montero y J. Fabian; *J. Mol. Struc(THEOCHEM)*, 453(1-3), 49-57, (**1998**). (d) E. Codorniu-Hernández, A. Mesa-Ibirico, L. Montero-Cabrera, F. Martínez-Luzardo y W.-D. Stohrer; *J. Mol. Struc(THEOCHEM)*, 715(1-3), 227-239, (**2005**). (e) L.A. Montero-Cabrera, F. Martínez-Luzardo, J.L. Santana-Romero, T. Borrmann y W.-D. Stohrer; *Int. J. Quantum Chem.* 103(1), 82-104, (**2005**).
- [20] (a) T. T. Tanimoto; *IBM Internal Report*; 17th. Nov. (**1957**). (b) P. Jaccard; *Bull. de la Societe Vandoissedes Sciences Naturelles*, 37, 241-272, (**1901**).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los datos presentados se tomaron siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 2 sección 2.3.

En la sección 5.1 se dan los resultados de las propiedades espectroscópicas en el rango del UV-VIS de los todos los compuestos estudiados en cuatro disolventes seleccionado por su diferente solvatación: diclorometano (DCM), p-dioxano, acetonitrilo (MeCN) y ácido acético (AcH). Este último disolvente se estudió para poder utilizar los resultados como una extrapolación de la acidificación para el resto de los disolventes a acidez infinita. Aunque en anteriores trabajos el estudio en MeCN fue amplio, aquí se reproducen muchos de esos resultados y se extiende su estudio a la zona del UV lejano ($<280\text{nm}$, en adelante UVC).

En las tablas de resultados las λ_i ($i=\text{abs, exc y flu}$) representan los máximos de las bandas localizadas en los espectros de absorción, excitación y emisión respectivamente; se dan además rendimientos cuánticos, tiempos de vida y otros parámetros fotofísicos. Únicamente en los compuestos propuestos como láseres de colorante (con altos rendimientos cuánticos) se midió previamente su fotoestabilidad. Las acidificaciones en todos los casos se realizaron con adiciones sucesivas de AcH al 2%, 5% y 10% (v/v) para las tres primeras (a1, a2 y a3) y salvo que se indique otra cosa en las tablas aparece la primera (a1) y en las figuras algunas de estas tres o más. Todas las acidificaciones se consideraron como equilibrios de protonación 1:1[dar las dos referencia Reyman y la del 1987:datos de síntesis].

En la sección 5.2 se calculan momentos dipolares, tanto en el estado excitado como en el fundamental, y otras propiedades utilizando las ecuaciones introducidas teóricamente en la sección 3.4 del capítulo de “Teoría general”. Las teorías consideradas son: Escala $E_T(30)$, Aproximación Bilot-Kawski y Aproximación de Lippert-Mataga modificada para estados de ICT.

Finalmente en la sección 5.3 se presentan los resultados relativos a la espectroscopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), con los que se calculan ciertos parámetros de interés con objeto de poder confirmar el grado estequiométrico de los compuestos y argumentar con otros, comparaciones con las distribuciones teóricas de carga.

5.1 PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS UV-VIS

5.1.1 Disolvente DCM

Tabla 1. Parámetros fotofísicos de las moléculas en DCM.

		$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)} \backslash \log \epsilon \text{ (M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$			$\lambda_{\text{exc}} \text{ (nm)}$			$\lambda_{\text{flu}} \text{ (nm)}$	Φ_{f}	$\tau(\text{ns})$
		UVC	UVA-VIS		UVC	UVA-VIS				
1	n	234\4.587	333\4.115	346\4.079	247	310	350	374	0.09	0.44 ^[a]
	a	240 234(h)	339		-	-		381	0.12	-
4'3	n	241\4.117 \4.636 231(h)	366\3.776 \4.260		250	363		444	0.96	7.10
	a	241 233(h)	368		-	-		449	0.50	7.10 4.40
43	n	252\5.025 231(h)	338\4.508 324(h)	378\4.248 366\4.244	253	340	376	414	0.003	6.91 1.75
	a	252 240	340 324(h)	376	-	-		431(a2)	0.07	6.37 1.29
3'4	n	247\4.507 241\4.502	380(h) 364\4.138		244	363		425	0.95	7.50
	a	248 240	380(h) 364		-	-		431	0.87	7.50
3'2	n	248\4.240 240\4.243 232(h)	364\4.121 \4.196 380(h)		-	-		432	0.46	7.80
	a	248 241	380(h) 365		-	-		436	1.00	8.00
32	n	240\4.887 257(h) 231(h)	334\4.392 322(h)	378\4.281 364(h)	-	-		409	0.001	10.4 2.17
	a	236 257(h)	336 322(h)	380 364(h)	-	-		414(a2)	0.24	9.58 2.14

^[a] referencia [1].

Tabla 2. Parámetros de emisión láser ($\Delta\lambda_{\frac{T}{2}}$ anchura total a mitad de máximo espectral, λ_L longitud de onda laser, $\eta_{\text{láser}}$ eficiencias laser y ζ fotoestabilidad) de los colorantes propuestos.

	$\Delta\lambda_{\frac{T}{2}} \text{ (nm)}$	$\lambda_L \text{ (nm)}$	$\eta_{\text{láser}} \text{ (}\% \text{)}$	$\zeta \text{ (}\% \text{)}^\dagger$
4'3 + H ⁺	-	-	<1	2 3 9
3'4	3.3	480	1	0 0 1
3'2 + H ⁺	2.1	478	20	2 2 2
	2.8	480		
	4.1	484		

$\lambda_{\text{bombeo}}=355\text{nm}$ ($\lambda/3$ del láser de Nd:YAG) a 4.1mJ/pulso.

[†] medias a 30', 60' y 90' y calculadas como % de extinción de la absorbancia, focalizando una lámpara de Xe de 150W.

Compuesto 1

Sus espectros de absorción, en medio neutro (1N) y acidificado (1AC), pueden verse en la **Figura 1a**. A altas concentraciones la banda UVC esta centrada en 237nm con un hombro a 234(h), y en el UVA-VIS a 333nm y con hombros a 342nm(h) y 346nm(h). Al bajar las concentraciones hay un efecto hipsocrómico e hipocrómico en la banda UVC que a partir de cierta concentración solo es hipocrómico, cumpliendo la ley de Lambert-Beer, y dándose su coeficiente de extinción molar (ϵ) en la **Tabla 1** por ajuste lineal (gráfica interna en la **Figura 1a**). El aumento a bajas concentraciones de ácido ensancha todas las bandas; hay un efecto hipsocrómico e hipercrómico en la de UVC a partir de cierta acidificación (valores dados en la **Tabla 1**); en la del UVA-VIS el efecto hipocrómico en las primeras acidificaciones tienden a dar una banda única sin la estructura vibracional del medio neutro, $(1/335 - 1/344) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} = 780 \text{ cm}^{-1}$, flexiones del tipo N-H, C-H). En la zona de 355nm aparece una probable banda de absorción inmersa.

En la **Figura 2a**, se muestran las fluorescencias, en medio neutro (d1) y ácido (a1-a3); observamos un desplazamiento de las bandas al rojo y un incremento del rendimiento cuántico, **Tabla 1**. En la parte dcha. de la misma figura se observa la fluorescencia con la excitación en el UVC (232nm) mostrando una disminución de su intensidad por pérdidas no radiativas, por procesos de colisión con O_2 o por otras causas. Estos procesos de desactivación deben ser al menos tan rápidos como el tiempo de vida dado para la fluorescencia (440ps)^[1].

Compuesto 4'3

Se presentan los espectros de absorción en medio neutro (4'3N, parte izda. de la **Figura 1a**). Se obtienen dos coeficientes de extinción molar a distintas concentraciones $\log \epsilon [c'] > \log \epsilon [c]$ para $c' > c$ (ver los dos valores en la **Tabla 1**), aunque solo se muestra en la grafica interna **Figura 1a** el rango para c' ($\sim 10\mu\text{M}$).

En la parte dcha. de la **Figura 1a**, los espectros de absorción en medio ácido (4'3AC); la primera acidificación presenta hipsocromismo y fuerte hipercromismo en la banda del UVC, hasta 235nm, las siguientes acidificaciones conservan el efecto hipercrómico pero son batocrómicas (valor de la **Tabla 1**) y se ensanchan más sumergiendo el hombro a 233(h). En el VIS los espectros muestran solo efectos hipocrómicos (0%→10%, 30%→46%) e hipercrómicos (10%→30%) alternados, dándose los mismos efectos a más bajas concentraciones. Inusualmente aparece una banda sumergida alrededor de 214nm en todas las acidificaciones distinguible porque en medio neutro la línea base presenta un umbral de absorción.

En los espectros de RMN a varias temperaturas no se han observado puntos de coalescencia indicativos de la existencia de tautómeros en este caso del tipo imida-imidol en el grupo acetamido sustituido en la posición 4 de los anillos naftalenos ($\text{R}'\text{-NH-C(=O)-Me} \leftrightarrow \text{R}'\text{-N=C(-OH)-Me}$). De todas formas la precisión de RMN (relación 1/1000) no nos informa si la disposición del protón tautomerico en el estado fundamental pudiera estar en una proporción menor^[2], o puede producirse en un tiempo de relajación más corto.

Los espectros de excitación, cuyos valores de los máximos se dan en la **Tabla 1**, confirman la banda de absorción en el VIS, por lo que el estado excitado de más baja energía, no sufre efectos de relajación lentos. Sin embargo las bandas del UVC tiene un desplazamiento al rojo $\sim 10\text{nm}$.

Las espectros de fluorescencia (4'3) de la **Figura 2a** muestran los comportamientos con el medio ácido a partir de dos concentraciones (en cada uno de los rangos de las reseñados más arriba) para sus excitaciones en la

banda del VIS y en la parte dcha, con excitación en el UVC. En la **Tabla 1** se indica solo los valores para la excitación del VIS y la primera acidificación. Los efectos son similares a la molécula 1, aunque el batocromismo es menos acusado. Adicionalmente en la figura interna se muestra la singular variación hipercrómica tras la excitación en el UVC (indicado en la **Figura 2a** como @240nm), que contrasta con el hipocromismo con excitaciones en el UVC.

La disminución del rendimiento cuántico con la acidificación lleva a la aparición de una nueva especie fluorescente de un tiempo de vida corto, asociado con una especie localmente excitada (LE), en equilibrio con la especie de tiempo largo de mayor deslocalización electrónica (de transferencia de carga, CT). Los parámetros fotofísicos de esta molécula en el estado excitado, hace que pueda ser propuesto como medio activo de láser de colorante. En las pruebas realizadas con energías de bombeo de $\sim 2.1\text{mJ/pulso}$ a la λ_{bombeo} de 355nm (3^{er} armónico del láser de Nd:YAG) se obtuvieron en torno a 10 pulsos láser que desaparecieron para sucesivas excitaciones de la disolución acidificada, indicando que su umbral láser es lábil u otros factores relacionados con la potencia de bombeo.

Previo a su estudio como láser de colorante se había medido su fotoestabilidad, **Tabla 2**, con una lámpara de continuo para eliminar posibilidades de blanqueo fotoquímico, efectos térmicos u otros procesos reactivos en el estado excitado.

Compuesto 43

Los espectros en medio neutro (43N) de la **Figura 1a**, con los que se calculan los ϵ dados en la **Tabla 1**, son confirmados por los espectros de excitación, también en la misma tabla.

Con la acidificación la absorción en el VIS ensancha las bandas desapareciendo la estructura vibracional de la banda a 378nm del medio neutro ($[1/366-1/378] \cdot 10^7 = 867\text{cm}^{-1}$ correspondiente a flexiones del tipo N-H, C-H), hay un ligero hipercromismo con la primera acidificación y las posteriores son hipocrómicas por efecto de la dilución; en el UVC hay un pto. isobéptico en 247nm (ver **Figura 1a**) entre las bandas de 231nm (desplazándose hiper- e hipsocrómicamente hasta 240nm) y la de 252nm (solo hipocromismo). En la zona del VIS en el entorno de 390-410nm y en el borde del UVC (268-280) aparece una probable banda de absorción inmersa (oculta por el ensanchamiento), no indicada en la **Tabla 1**.

Las intensidades de fluorescencia con excitaciones en el VIS y UVA variando el medio ácido, se indican en la parte izda. de la **Figura 2a**. En la **Tabla 1** se dan los máximo de fluorescencia en la zona del VIS en medio neutro y con la segunda acidificación, 10%AcH (v/v). En la parte dcha de la **Figura 2a**, se muestran la variación a dos concentraciones ($n < n' \sim 10^{-5}\text{M}$) de la muestra a las excitaciones del VIS y UVA.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia aumentan en torno a 20 veces al pasar al medio acidificado. Este aumento no puede asociarse con los prácticamente iguales tiempos de vida corto y largo tanto en el medio neutro como en el acidificado sino con sus factores preexponenciales que son menores para el tiempo de vida largo en el medio acidificado. Este aumento de Φ_f se debe a la influencia de los efectos de relajación del solvente por los protones, como veremos en la siguiente sección, ya que dichos procesos se ven favorecidos en medios polares. De esta manera los procesos de fluorescencia son poco eficientes por el efecto de desactivación

en el medio neutro debido a los procesos PET y en el medio acidificado posiblemente por otros canales en los que interviene el estado triplete como lo encontrado en otros compuestos análogos^[3].

Compuesto 3'4

En los espectro de absorción de la **Figura 1b** en medio neutro (3'4N), a bajas concentraciones aparece una banda con estructura vibracional en el UVC (valores en **Tabla 1**), que corresponde a una vibración de 1008cm^{-1} $\nu(\text{C}\leftrightarrow\text{O}, \text{C}\leftrightarrow\text{N}, \text{C}\leftrightarrow\text{C})=(1/241 - 1/247)\cdot 10^7$ (consecuencia de elongaciones de enlace) y en la zona de VIS parece una banda ancha en 364nm con un hombro en torno a 380nm.

Con el aumento del medio ácido (0%→50%, **Figura 1b**, 3'4AC) hay efecto hipocrómico en la zona del VIS. Con la primera acidificación hay ensanchamiento en el borde al rojo (400nm) que tiene un efecto hipercrómico; tras las siguientes acidificaciones no se define con claridad el punto isobéstico (390nm-?). En el UVC aparece un punto isobéstico a 245nm que, tras la última acidificación, solo una banda en 240nm es perceptible.

Los espectros de excitación y absorción correlacionan bien a la vista de los valores dados en la correspondiente tabla. Ello muestra que el estado excitado no cambia su geometría molecular cuando se relaja, al producirse la transición radiativa de fluorescencia.

Los espectros de fluorescencia, **Figura 2b**, muestran la variación con el ácido, valores en la **Tabla 1**, para el medio neutro y la primera acidificación. La figura interna corresponde a su variación tras la excitación en el UVC a 255nm (la de más baja intensidad). El efecto hipocrómico con la acidificación se refleja en los valores de los rendimientos cuánticos. La posible interacción con el ácido (por puente de hidrógeno, o/y estabilización de disolvente) produce un efecto batocrómico. Es significativo el hecho de que la especie excitada corresponde a la misma en ambos medios (neutra y acidificada) pues los tiempos de vida son los mismos. Se observó que la fotoestabilidad es bastante buena, por lo cual también se propone como láser de colorante. Como se observa también en la **Tabla 2**, su eficiencia láser es baja desplazándose a más baja energía el nivel láser respecto del de fluorescencia ($\sim 2400\text{cm}^{-1}$). Las pruebas previas con energías de bombeo de $\sim 2.1\text{mJ/pulso}$ no dieron resultados reproducibles tanto en medio ácido como neutro.

Compuesto 3'2

Los datos presentados en la **Tabla 1** son a diferentes concentraciones. El $\log \epsilon$ de la banda a 364nm a baja concentración (el segundo valor) es parecido al de alta, mostrando que no hay efectos de dimerización. El comportamiento en medio ácido para la banda del UVA-VIS y UVC es análogo a 3'4. Todo ello esta indicando que las estructuras vibracionales no se modifican en el estado fundamental.

En la **Figura 2b** se muestran la fluorescencia variable con el medio ácido, junto con la figura interna de la variación de la intensidad tras la excitación en le UVC (indicado como @240nm). En este caso contrariamente a su homólogo 3'4 la primera acidificación duplica su rendimiento cuántico de fluorescencia con un efecto batocrómico de $\sim 4\text{nm}$ incrementado poco su tiempo de vida. Sin embargo el desplazamiento es hipsocrómico con la segunda acidificación, e hipocrómica respecto a la primera.

En las medidas de fotoestabilidad, al igual que en 4'3, los primeros 30' provocan un ligero descenso de la absorbancia aunque en tiempos posteriores se mantiene. Por todas estas razones se la propone como láser de colorante. Se obtiene buenas eficiencias láser en torno al 20%, comparables a las obtenidas en etanol^[4], si bien

se da diferentes modos de la cavidad resonante, producida en este por una de las paredes de la celdilla utilizada y un espejo de reflexión total. Con energías de 2.1mJ/pulso se produce un efecto hipsocromico de la λ_L al acidificar el medio que contrasta con el batocrómico ya visto de la fluorescencia.

Compuesto 32

En medio neutro (32N) las absorbancias a diferentes concentraciones (parte izda. de la **Figura 2b** y su gráfica interna) muestran unas correlaciones muy buenas en un rango muy amplio de concentraciones con respecto al valor de ϵ dado en la **Tabla 1**, para la zona de UVA-VIS.

El aumento del medio ácido (32AC) en la banda del UVC experimenta un efecto hipsocrómico (desde un 2%, ver tabla; hasta un 20%, a 240nm) e hipercrómico (menor cuanto mayor es % AcH); el hombro de 257nm(h) presenta hipocromismo generándose un punto isosbético en torno a 250nm. En el VIS con la primera acidificación (2%) da un leve hiper- y batocromismo (ver **Tabla 1**); tras las siguientes acidificaciones todas las disoluciones son hipocrómicas y no definen con claridad el punto isosbético (390nm?).

Las fluorescencias con excitaciones en las tres bandas fundamentales de absorción y su variación con el medio ácido pueden verse en la parte izda de la **Figura 2b**. La figura interna indican el diferente comportamiento de la fluorescencia tras la excitación en la banda del UVC (indicando como @270nm). Con las excitaciones en el borde más al rojo de la absorción (ver parte dcha.) presenta un ligero desplazamiento al rojo de la fluorescencia, debida a la diferente excitación de moléculas en conformaciones de especies menos pobladas y es conocido como efecto de borde al rojo (REE, Red Edge Effect).

Este REE puede relacionarse con el tiempo de vida largo de la biexponencial obtenida en medio ácido –que no es muy diferentes del medio neutro– y con un incremento del rendimiento cuántico en algo más de dos órdenes de magnitud (240 veces). Los dos tiempos de vida pueden asociarse a dos especies en el estado excitado, una de transferencia de carga (CT) y otra localmente excitada (LE), cuyos factores preexponenciales cambian del medio neutro al acidificado. También es llamativo su analogía con su homólogo 43, donde los tiempos de vida son también biexponenciales como los aquí analizados y con un aumento de los rendimientos cuánticos, diez veces menor (23).

Tabla 3. Desplazamientos de la λ_{abs} en mezclas DCM+AcH .

Rango mezcla (% AcH, v/v)	<5	(5,15)	(15,50)	>50
$\lambda(nm) \rightarrow$	231nm cte	230nm \rightarrow 235nm	240nm \rightarrow 247nm	248nm cte

Se midieron las variaciones de absorbancia del DCM (**Figura 3**) en medio ácido hasta saturación para observar si las características espectrales de este disolvente son susceptibles a la protonación, interacción que modificaría el grado de disociación real de ácido utilizado. Los valores se muestran en la **Tabla 3** para las distintas proporciones de las mezclas.

Todos los desplazamientos en el rango de la **Tabla 3** son hipercrómico, mostrándose además en la **Figura 3** el batocromismo. Este comportamiento explica los efectos observados en las moléculas anteriormente comentadas, en la zona del UVC.

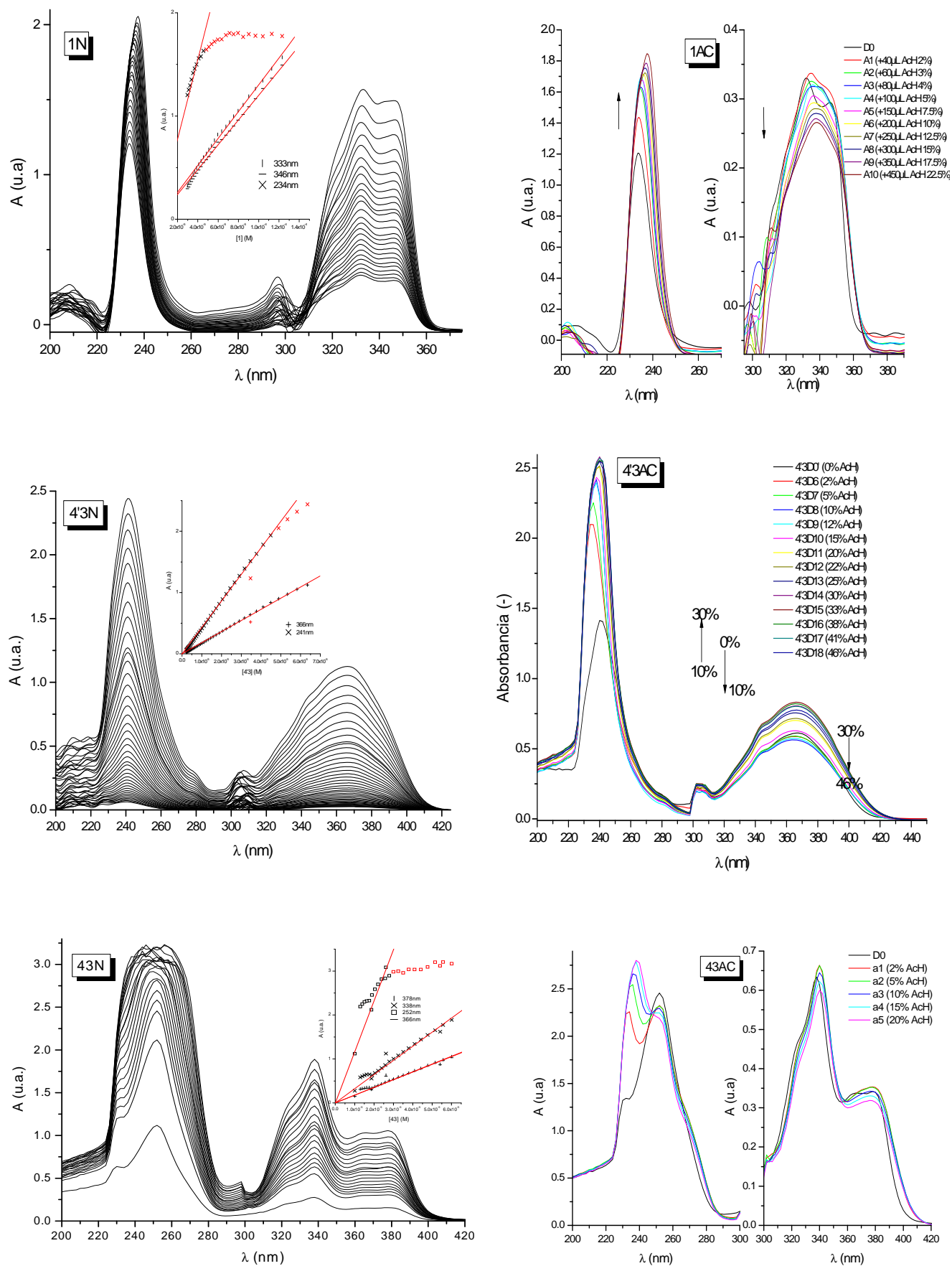


Figura 1a. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte izda.) y en medio ácido (parte dcha.) para 1, 4'3 y 43 en diclorometano. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

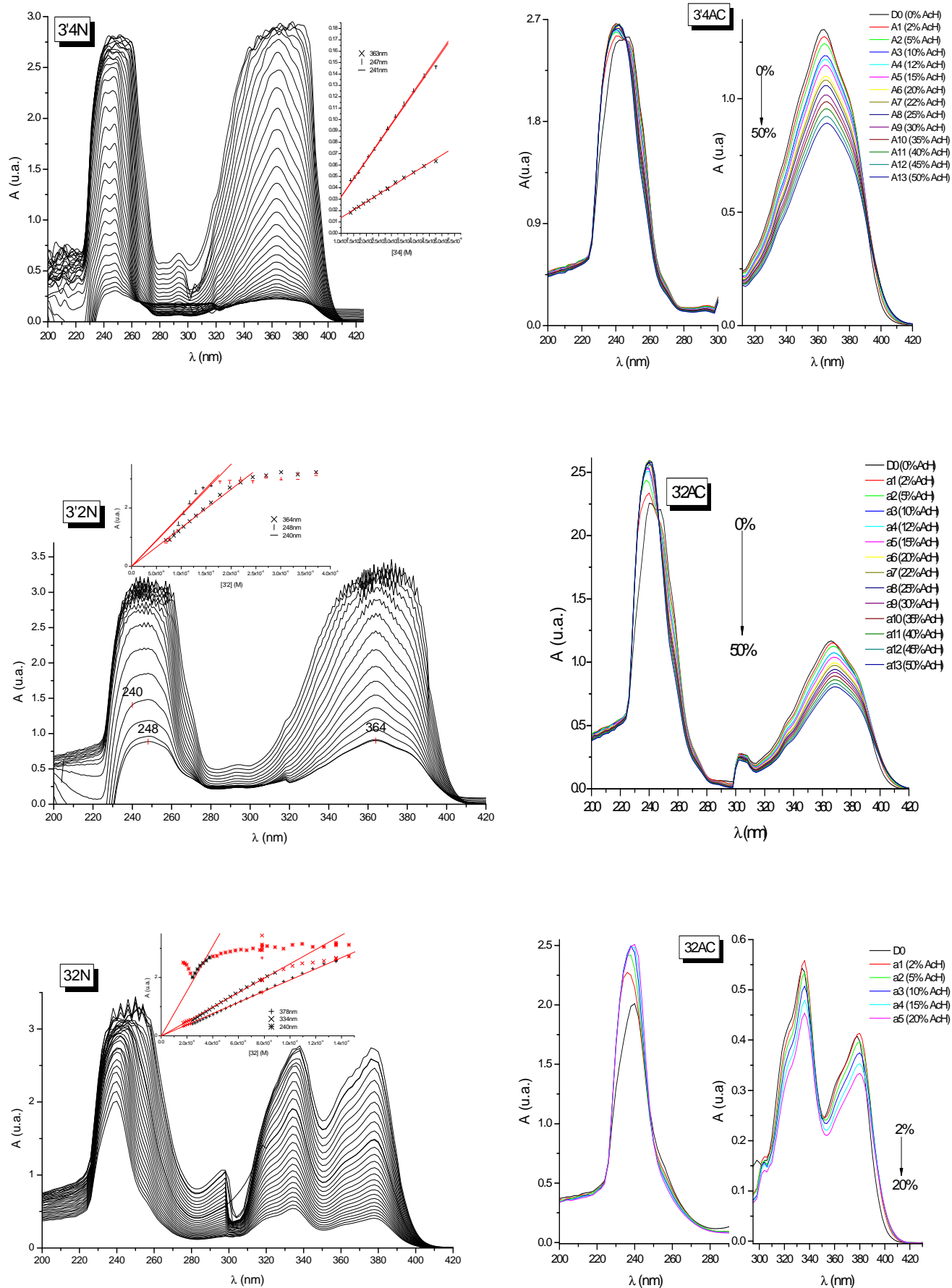


Figura 1b. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte izda.) y en medio ácido (parte dcha.) para 3'4, 3'2 y 32 en diclorometano. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

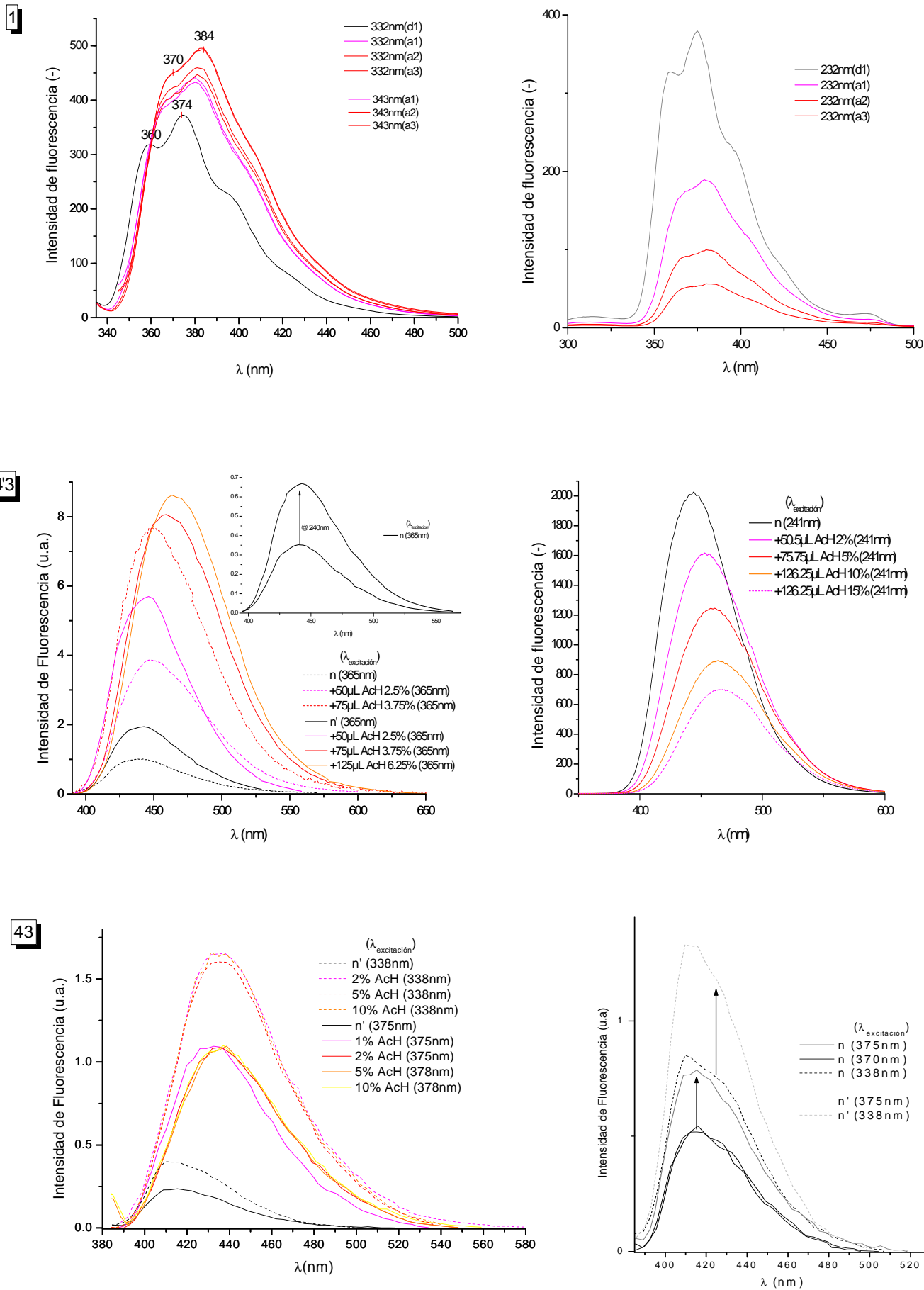


Figura 2a. Espectros de fluorescencia a diferentes λ_{exc} en medio neutro y ácido para 1, 4'3 y 43 en diclorometano. La figura interna corresponde a la variación tras la excitación en el UVC. La parte dcha. de 43 son a dos concentraciones neutras ($n < n'$).

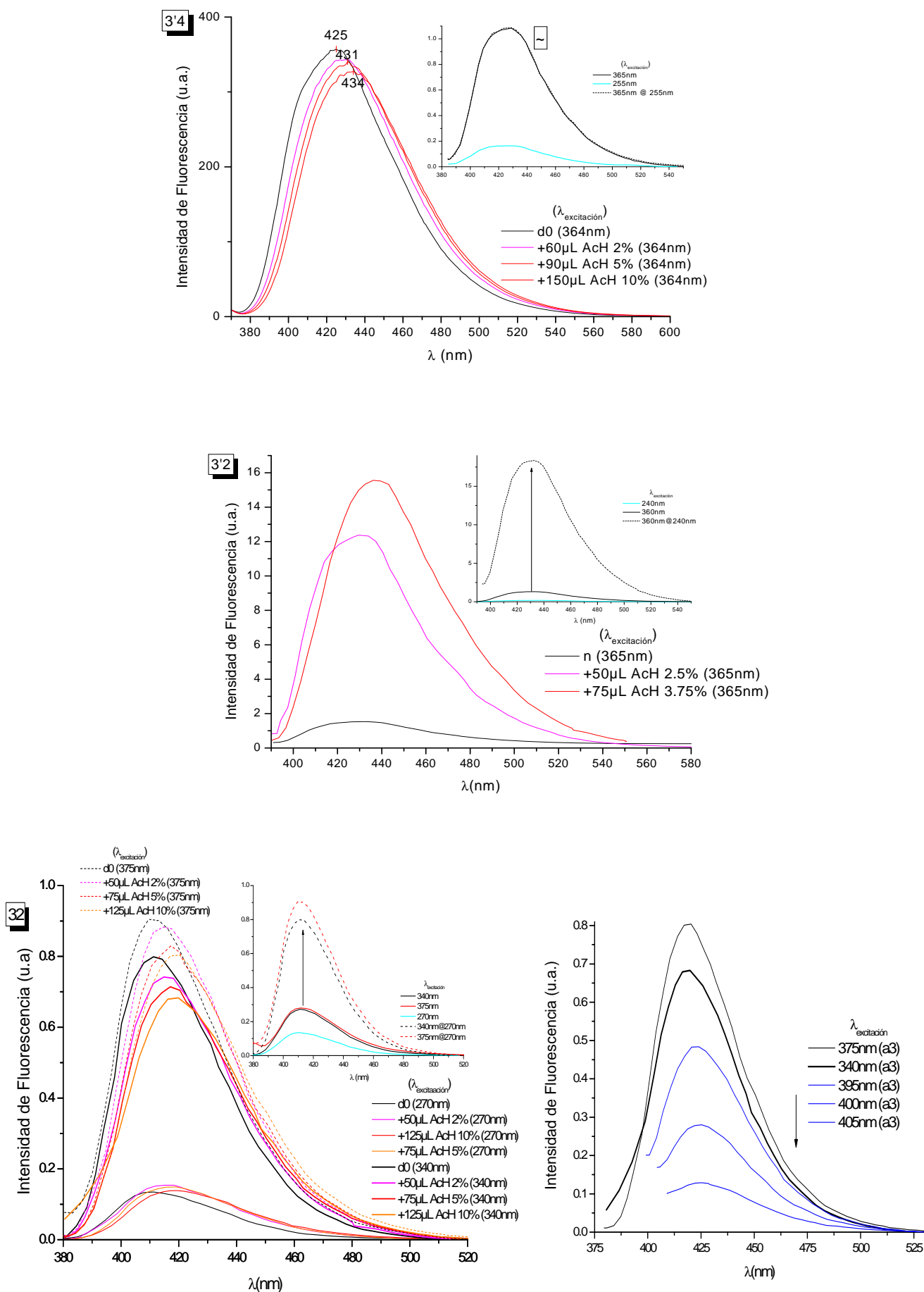


Figura 2b. Espectros de fluorescencia a diferentes λ_{exc} en medio neutro y ácido para 3'4, 3'2 y 32 en diclorometano. La figura interna corresponde a la variación tras la excitación en el UVC. La parte dcha. de 32 son a excitaciones en el borde al rojo de la absorción.

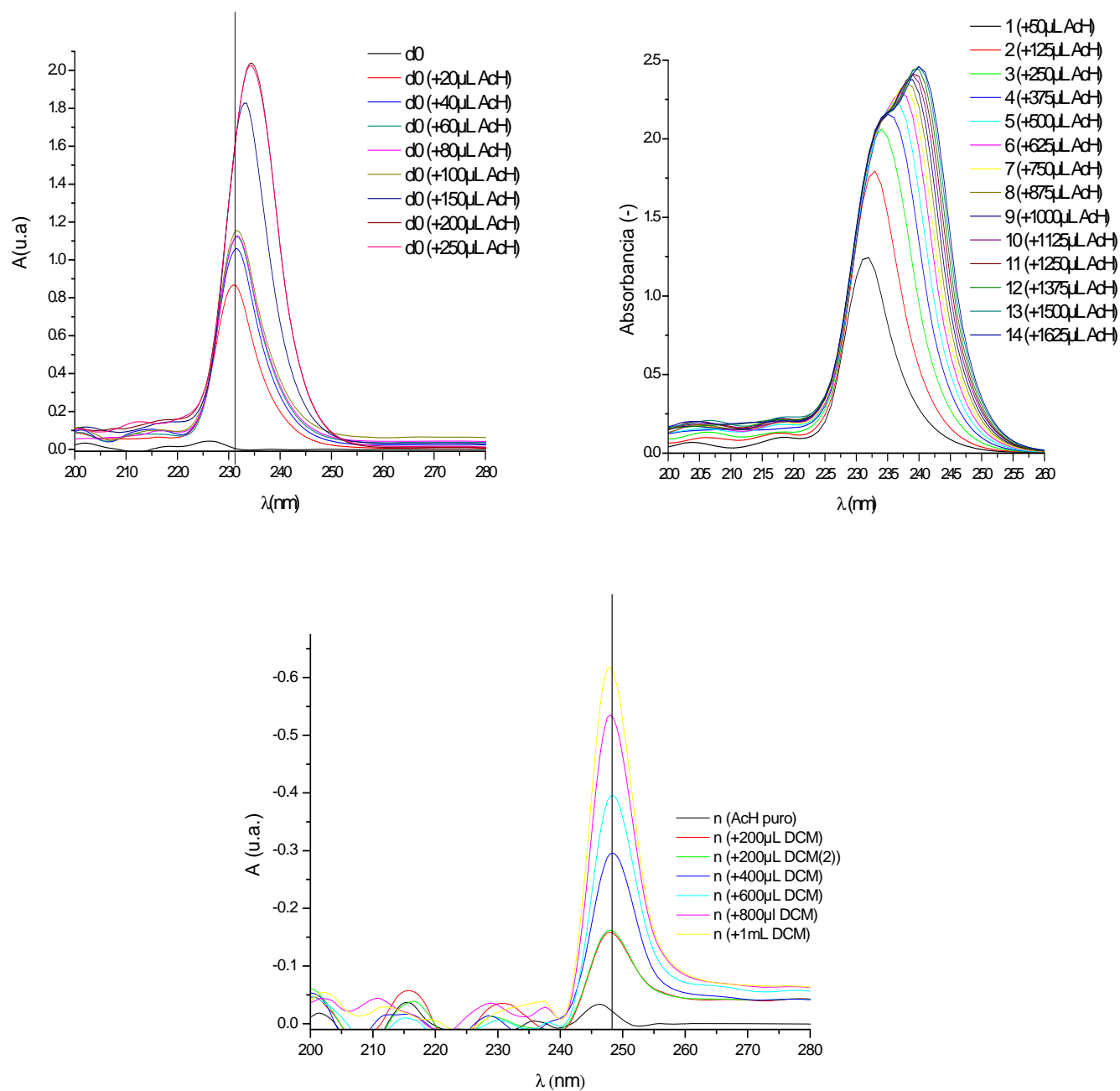


Figura 3. Espectros de absorción del disolvente (diclorometano) hasta saturación con AcH.

5.1.2 Disolvente *p*-dioxano

Tabla 4. Parámetros de absorción y fluorescencia en *p*-dioxano.

		$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)} \backslash \log \epsilon \text{ (M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$			$\lambda_{\text{exc}}^{\dagger} \text{ (nm)}$			$\lambda_{\text{flu}} \text{ (nm)}$	Φ_{f}	$\tau \text{ (ns)}$
		UVC	UVA-VIS		UVC	UVA-VIS				
1	n	233\4.560	317(h)\3.980 329\4.120	344\4.100	243	324 340		355 370 390 412(h)	0.017	-
	a	240	igual	igual	-	-		376 394(h) 412(h)	0.02→0.03	-
4'3	n	246\4.520	364\4.360		-	365		438	0.11	6.25
	a	229	igual		-	-		444→448	0.27→0.37	6.75
43	n	253\4.630 228\4.380	337\4.020 325\3.880	381\3.770 368\3.730	255 233 336	378 367		408 421(h)	0.003	2.63 0.30
	a	253 237	igual	igual	277 245(h)	330	374	415	0.047	1.67 0.47(-)&
3'4	n	240\4.683 247\4.711 220\4.326	374(h) 359\4.250		252 295(h)	360		420	0.70	7.39
	a	235 223(h)	igual		-	-		424→430	0.70	7.40
3'2	n	247\5.234 240(h)\5.219 218\5.081	374(h)\4.731 360\4.837		250	362		423	0.11	6.80 1.20
	a	240(h) 230 218(h)	igual		-	-		425→431	0.36→0.46	6.60
32	n	220\3.779 239\3.964	320(h)\3.329 332\3.436	359(h)\2.812 375\3.318	225 254	320 330	364 373	401	0.001	5.99 1.05
	a	igual	igual	igual	257 220	319 328	362 372	403	0.11	3.29

† para la variación con la λ_{flu} , ver tablas en el texto.

& corresponde al signo de su factor preexponencial.

Las medidas de τ para 43 y 32 mostraron dificultad por sus bajas intensidades de fluorescencia.

Compuesto 1

En la **Tabla 4** se muestra las λ_{abs} extraídos de los espectros de absorción (**Figura 4a**). Los resultados para la zona de UVA-VIS en medio ácido (1AC) son iguales a los del medio neutro (1N), hecho que difiere del comportamiento en diclorometano.

Hay discrepancias en estas bandas con los espectros de excitación. En la **Tabla 5** se observa que en los espectros de excitación, la banda de absorción de UVC (233nm) aparece desplazada a 243-245nm. Las bandas de UVA aparecen muy anchas con una ligera estructura vibracional cuando aumenta la longitud de onda de emisión.

Tabla 5. Bandas en los espectros de excitación a diferentes λ_{flu} de la molécula 1 en p-dioxano.

λ_{flu} fija	bandas de excitación			
370,355	243	-	325	339(h)
390	345	262(h)	320	342(h)
412	248	262(h)	317	348

En medio ácido la banda de absorción del UVC es ligeramente bato- e hipercrómica (**Tabla 4**). Sin embargo las bandas en el UVA-VIS experimentan un ligero efecto hipocrómico (por dilución), que se indican como iguales en dicha tabla.

Las bandas de fluorescencia en medio neutro se conservan en todo el rango de excitaciones (220-360nm), **Figura 5a**, parte dcha. Caso especial es el hombro en torno a 412nm(h) que tiene efecto REE ya que con excitaciones >343nm aparece como una banda única y muy ancha (ensanchamientos inhomogeneos). Por otro lado las fluorescencias en el medio acidificado con excitaciones en los máximos de absorción (**Figura 5a**, parte izda) aparecen, integrando las bandas de 370nm y 390nm progresivamente, con la última acidificación (a3) como una banda única con un hombro en 394nm(h) valores dados de la **Tabla 4**. En medio ácido se observa hipercromismo y como consecuencia se incrementa el rendimiento cuántico en 10 veces desapareciendo la estructura vibracional. No se disponen de datos sobre los tiempos de vida pero puede decirse que son <0.5ns limite de precisión del aparato.

Compuesto 4'3

Apenas presentan cambios los espectros de absorción (**Figura 4a**) respecto a los de excitación en la zona VIS. Es llamativo el desplazamiento hipsocrómico de casi 20nm, del máximo de absorción en el medio ácido (4'3AC) respecto al medio neutro (4'3N) en la banda de absorción del UVC. En el UVA-VIS los máximos no presentan cambios como se indica en la **Tabla 4**. Se observa que la λ_{abs} del mismo compuesto en diclorometano y en alcoholes^[4] esta entre 2-5nm desplazada al rojo lo que podemos asociar a la menor interacción de este disolvente con los grupos polares del cromóforo^[5].

Las fluorescencias en medio ácido respecto de la neutra (**Figura 5a**) tienen efecto hipercrómico y ligero efecto batocrómico, indicado con una flecha en los rendimientos cuánticos en la **Tabla 4**. Los tiempos de vida presentan una ligera disminución, lo que junto al aumento del rendimiento cuántico, hace que la constante radiativa sea mayor (Φ_f/τ).

Compuesto 43

La variación con la concentración de los espectros de absorción (43N) y sus ajustes lineales a los coeficientes de extinción molar se ven en la **Figura 4a**. De los datos de la **Tabla 6** se puede comprobar la similitud de los máximos de las bandas de absorción de la **Tabla 4** con las de excitación que allí aparecen.

Tabla 6. Bandas de excitación a diferentes λ_{flu} de la molécula 43 en p-dioxano.

λ_{flu} fija (nm)	bandas de excitación (nm)	
420	336	378
405,410	336	367 378

Las λ_{abs} en medio ácido son reflejo de que no cambian las bandas de absorción en el VIS, indicado como igual en la **Tabla 4**; sin embargo en UVC la banda de 253nm es ancha. La banda de 228nm se desplaza batocrómicamente 10nm tras la segunda acidificación, **Tabla 4**.

En los espectros de fluorescencia, de la **Figura 5a**, aparece un hombro que es perceptible cuando se excita a 380nm, que corresponde a la imagen especular de la banda más al rojo de la absorción. Con la acidificación hay efecto hipercrómico.

Los bajos rendimientos cuánticos son indicativos de que los procesos de desactivación no radiativa son más importantes que los observados para esta molécula en diclorometano.

En la **Tabla 4** se indican los tiempos de vida, el más corto en la escala de los ps con factor preexponencial negativo. Esta preexponencial es sintomática de la existencia de reacciones entre dos especies excitadas en competencia, indicando la especie que tiene la reacción inversa. El tiempo de vida más largo es del orden 1-2 ns y no se modifica con la acidificación y puede asociarse a una especie LE, frente a la CT no favorecida en el medio acidificado.

Compuesto 3'4

Tabla 7. Bandas de excitación a diferentes λ_{flu} de la molécula 3'4 en p-dioxano.

λ_{flu} fija (nm)	Bandas de excitación (en nm)					
431	220(?)	254	294(h)?	360	376(h)	
426	220(?)	252	294(h)?	360	376(h)	

En el espectro de absorción del medio neutro (**Figura 4b**), las bandas en el VIS corresponden a elongaciones de enlaces C-O, C-N y C-C, si consideramos el hombro como estructura vibracional $(1/359-1/374) \cdot 10^7 = 1117 \text{ cm}^{-1}$. En medio ácido la banda con estructura vibracional del UVC se comporta hipsocrómicamente como se indica en el valor de la tabla, y la del UVA-VIS apenas se modifica. La estructura vibracional a la banda de UVC corresponde a una vibración de 1170 cm^{-1} de $\nu(\text{C} \leftrightarrow \text{O}, \text{C} \leftrightarrow \text{N}, \text{C} \leftrightarrow \text{C}) = (1/240 - 1/247) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ que también son elongaciones de enlace.

Los espectros de excitación, mostrados en la **Tabla 7**, confirman la banda del VIS aunque su hombro no es perceptible; la del UVC aparece a 252nm y una zona de ascenso alrededor de 220nm (límite del fluorímetro) que pudiere tener correlación con la de absorción.

La característica espectral de la fluorescencia en medio neutro, **Figura 5b**, es la banda en torno a 420nm. De los espectros de fluorescencias a muy baja concentración (gráfica interna de la **Figura 5b**), se observa un pico inusual en torno a 550nm que no se ha indicado en la Tabla 4 al considerarlo un pico Raman en el solvente, ya que sufre desplazamiento de su pico cuando se excita a longitudes de onda con un entorno de 5nm del máximo en el UVC.

La fluorescencia en medio ácido presenta un efecto batocrómico (puente de H, polaridad de medio, etc) respecto de la neutra (4→10nm); con la adición sucesiva del ácido éste efecto es menor, y se observa hipocromismo por el efecto de la concentración. En diclorometano dicho efecto también se produce^[2,5]. Se observa un pto.

isoemisivo en torno a $\sim 440\text{nm}$. El desplazamiento de la λ_{flu} con la acidificación corresponde a excitaciones en el máximo del VIS.

Los rendimientos cuánticos y tiempos de vidas no cambian con la acidificación del medio. Este comportamiento es análogo al observado en el disolvente diclorometano y reafirma la no existencia de procesos PET en el estado excitado para estos solventes.

Compuesto 3'2

En la segunda fila de la **Figura 4b** se muestran los espectros de absorción con el correspondiente ajuste lineal para la obtención de ϵ y la variación con la acidificación.

Tabla 8. Bandas de excitación a diferentes λ_{flu} de la molécula 3'2 en p-dioxano.

λ_{flu} fija (nm)	bandas de excitación (en nm)				
434	220?	252	287(h)?	362	374(h)

La estructura vibracional de la banda de absorción en el UVC corresponde a vibraciones de elongación de enlace ($\text{C}\leftrightarrow\text{O}$, $\text{C}\leftrightarrow\text{N}$, $\text{C}\leftrightarrow\text{C}$) de 1170cm^{-1} , así como la del VIS a 1117cm^{-1} , que son idénticas a las que aparecen en 3'4. En medio ácido presenta una importante variación batocromica la banda del UVC, mientras que las UVA-VIS se mantienen iguales. Al igual que en 3'4 el pico Raman se observa a muy baja concentración (gráfica interna **Figura 5b**).

La fluorescencia (**Figura 5b**) tiene un efecto hipercrómico grande con el aumento del medio ácido apreciándose un efecto batocrómico ($2\rightarrow 8\text{nm}$).

Los rendimientos cuánticos cambian entre un 20-30% al pasar al medio acidificado aunque son menores que los dados en diclorometano, medio más polar, para esta molécula.

El tiempo de vida largo disminuye poco con la acidificación ($\sim 1\text{ns}$) y es más corto que los del disolvente diclorometano. Aparece un tiempo de vida corto que desaparece con la acidificación. La justificación de este efecto es consecuencia de la interacción específica del p-dioxano, los dos tiempos de vida se asocian a un estado LE (el corto) y a uno CT (el largo), que desaparece por dicha interacción^[5].

Compuesto 32

La absorción en medio neutro en la banda del UVA-VIS, **Figura 4b**, presenta estructura vibracional $(1/320-1/332)\cdot 10^7 \sim 1130\text{ cm}^{-1}$ y $(1/359-1/375)\cdot 10^7 \sim 1190\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, correspondiente a elongaciones de los enlaces C-O, C-N y C-C.

En la absorción en medio ácido, para la zona UVC, aparece un punto isosbético en torno a 220nm con la zona hipercrómica al rojo ($\sim 225\text{nm}$) y la hipocrómica al azul (218nm), presentando además un ensanchamiento respecto a la banda del medio neutro. Las bandas del UVA-VIS no se modifican, iguales en la **Tabla 4**.

Tabla 9. Bandas de excitación a diferentes λ_{flu} de la molécula 32 en p-dioxano.

λ_{flu} fija (nm)	bandas de excitación (en nm)					
402,390	225	254	319(h)	331	362(h)	373

Los máximos de los espectros de excitación, **Tabla 9**, muestran concordancia con las de absorción en las bandas del UVA-VIS. Sin embargo la del UVC solo lo hace con la banda mas al azul (220nm) ya que la de 239nm esta desplazada al rojo ~20nm.

En los espectros de fluorescencia de la **Figura 5b** se observa un desplazamiento batocrómico de unos nanómetros. El medio ácido produce un efecto hipercrómico importante. Las bandas anómalas (en torno a 440 nm y 480nm) con excitación de 220nm y 238nm corresponden a armónicos de segundo orden de la dispersión Rayleigh en los monocromadores de excitación.

Los rendimientos cuánticos, como en DCM, aumentan prácticamente en dos órdenes de magnitud. Un única medida del tiempo de vida en torno a 3ns fue obtenido en medio ácido, mientras que en medio neutro se presenta un ajuste biexponencial con tiempos de vida asociados a un estado CT ($\tau_{\text{largo}} \sim 6\text{ns}$) y otro LE ($\tau_{\text{corto}} \sim 1\text{ns}$). Esto datos indica que la especie CT, que prevalece ambos medios, tiene unas constantes cinéticas radiativas (Φ_f/τ) lentas y parecidas a 43. Este decremento del τ_{largo} pueda deberse al diferente(s) tiempo(s) de relajación dieléctrico del este solvente.

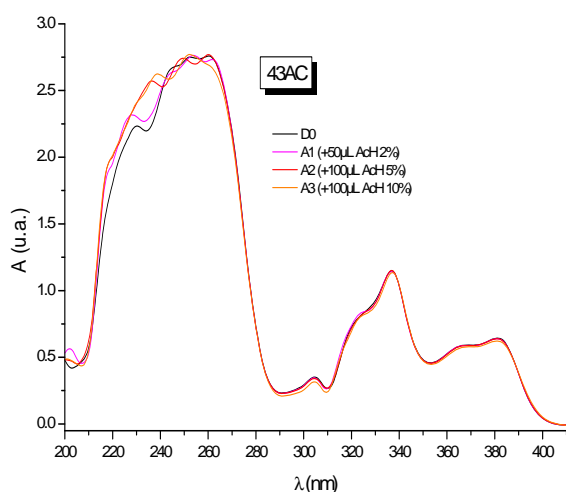
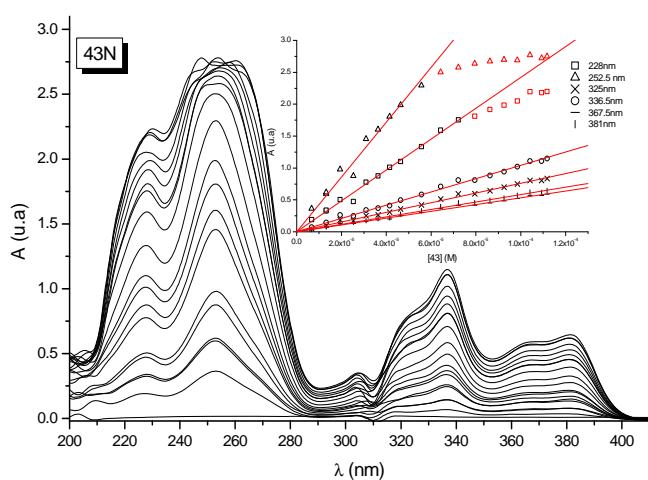
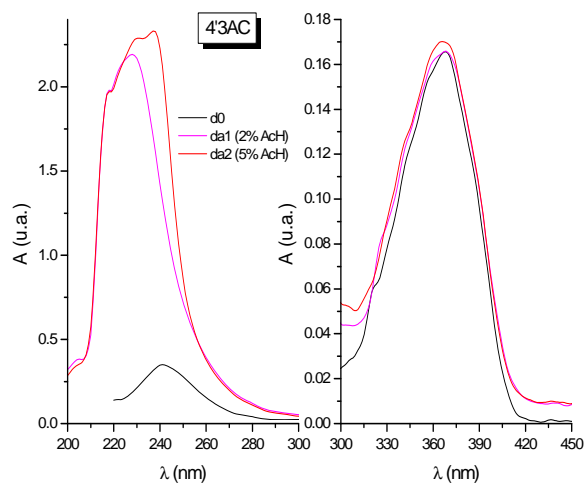
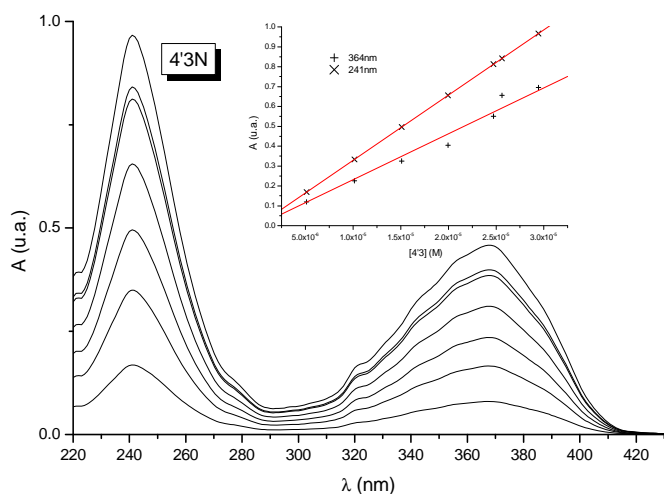
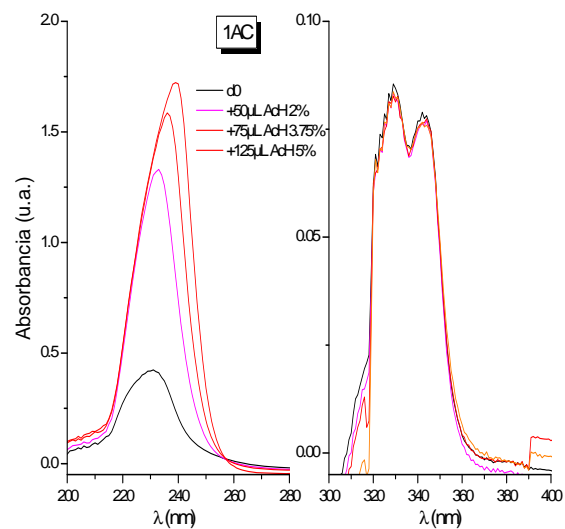
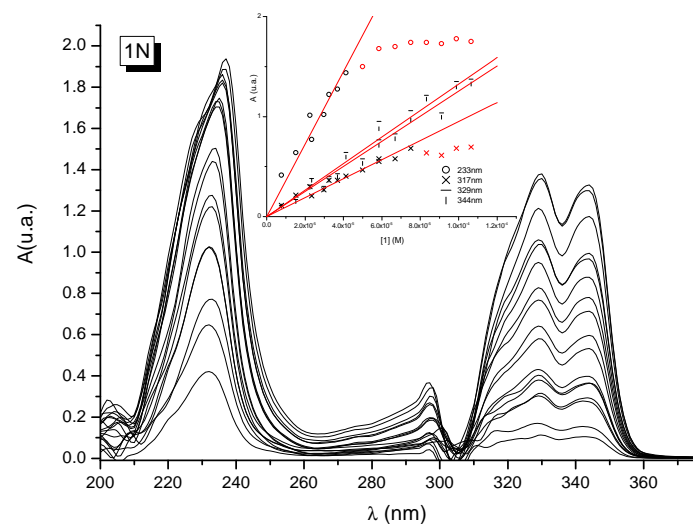


Figura 4a. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte izda.) y en medio ácido (parte dcha.) para 1, 4'3 y 43 en p-dioxano. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

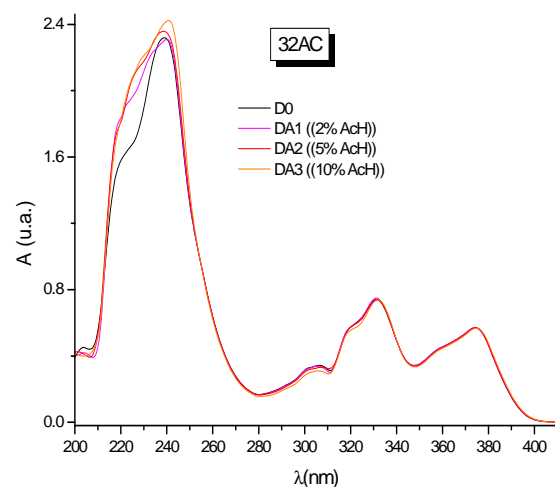
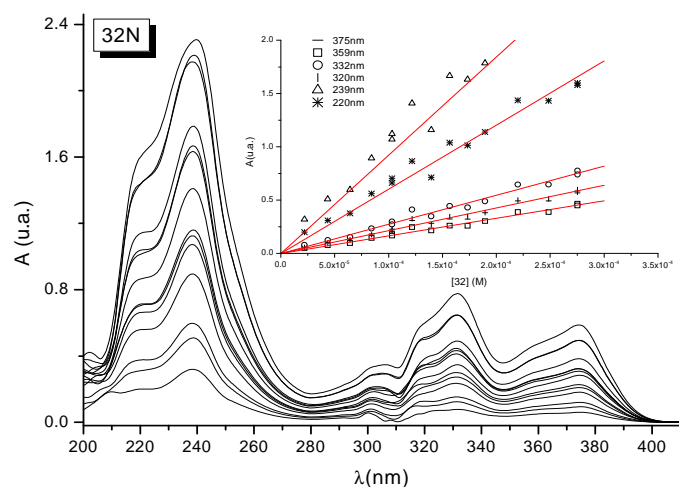
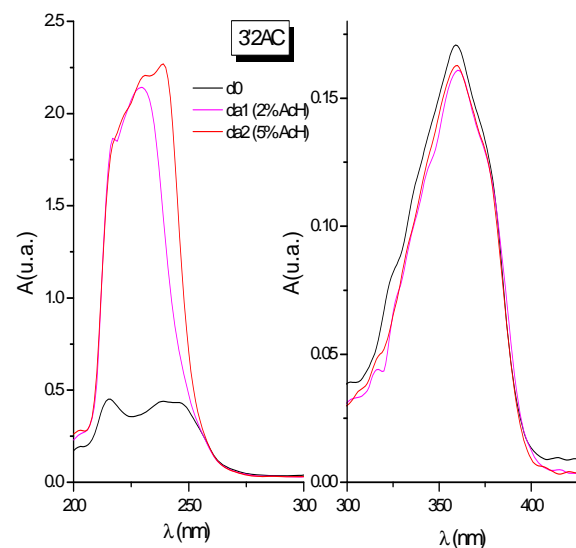
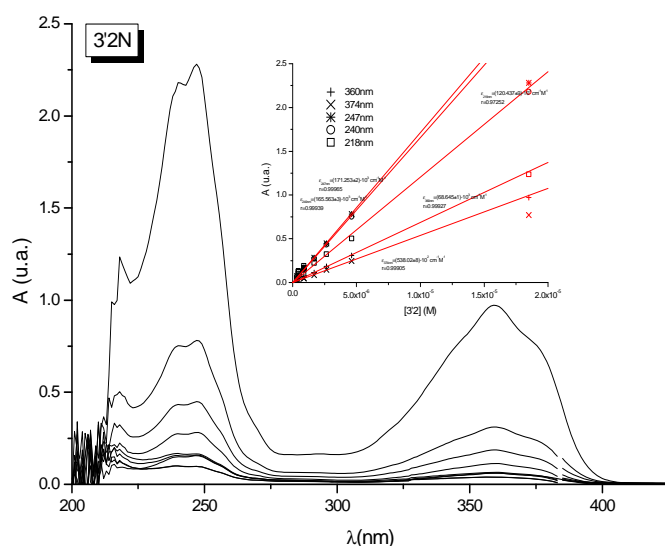
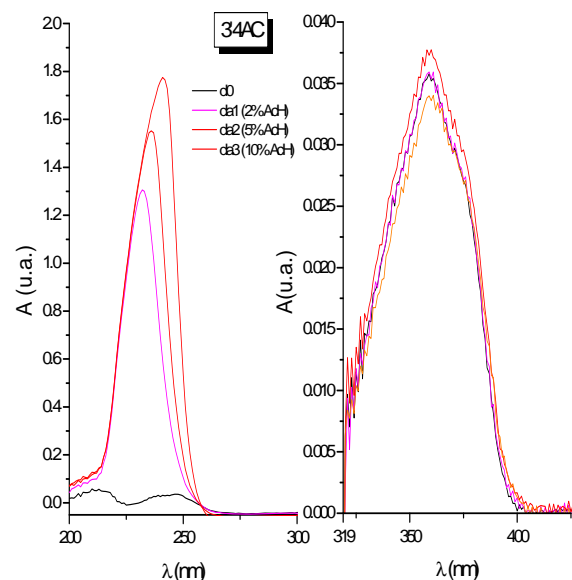
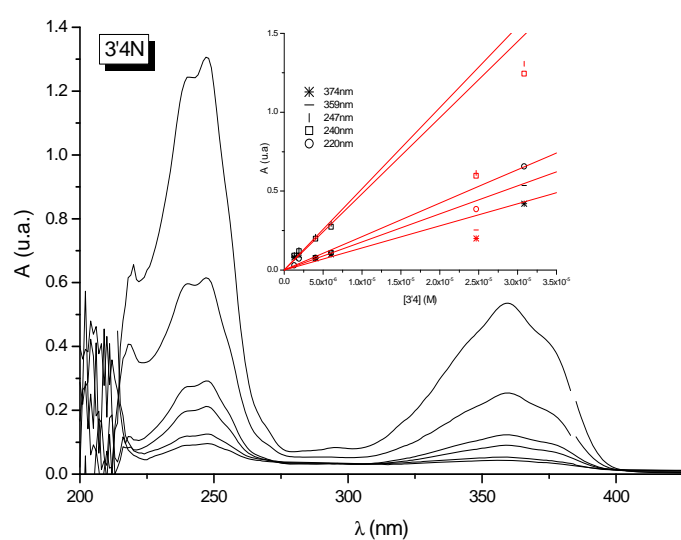


Figura 4b. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte izda.) y en medio ácido (parte dcha.) para 3'4, 3'2 y 32 en p-dioxano. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

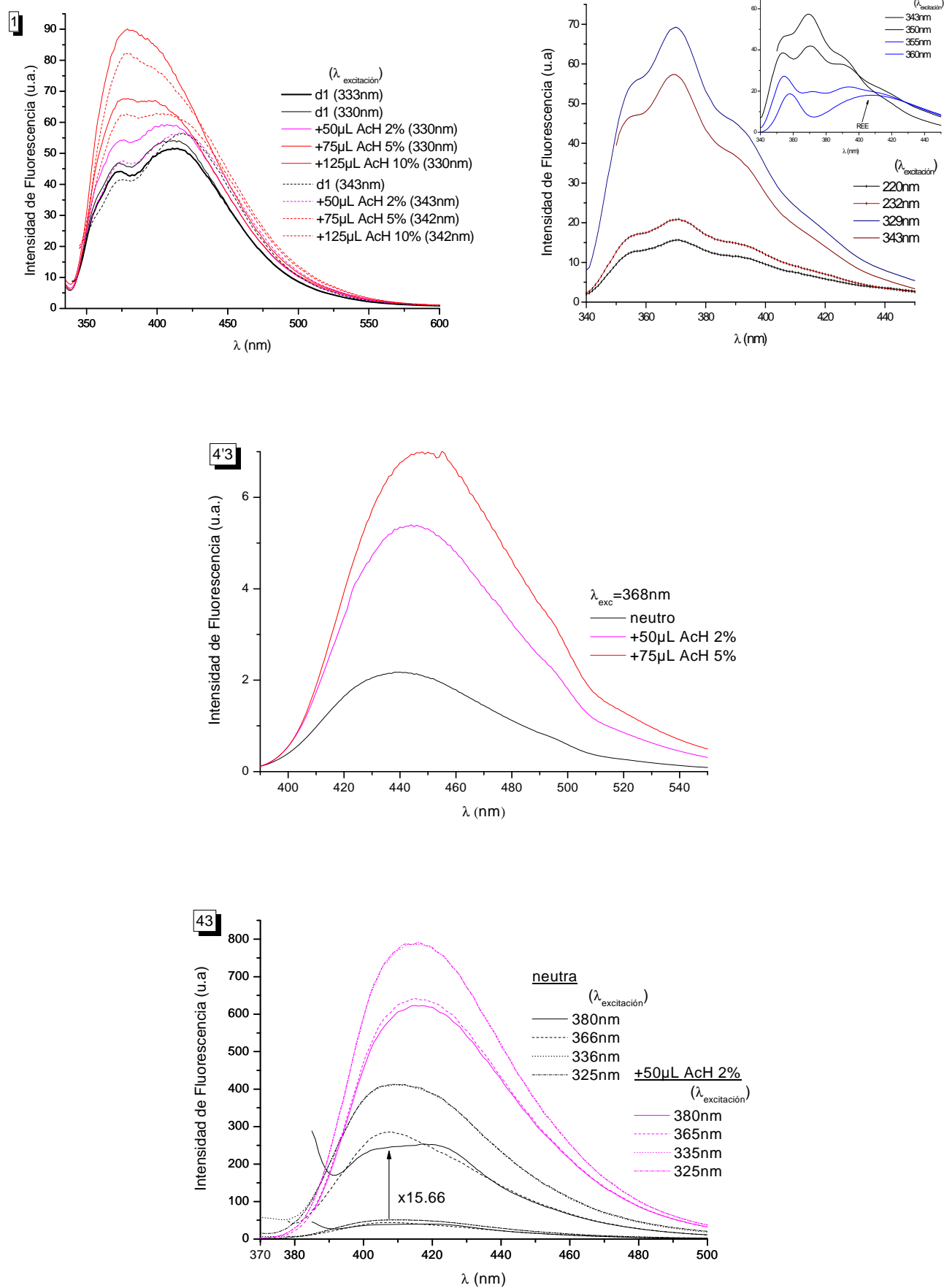


Figura 5a. Espectros de fluorescencia a diferentes λ_{exc} en medio neutro y ácido para 1, 4'3 y 43 en p-dioxano. La figura interna de 1 (parte dcha.) corresponde a excitaciones en el borde al rojo de la absorción.

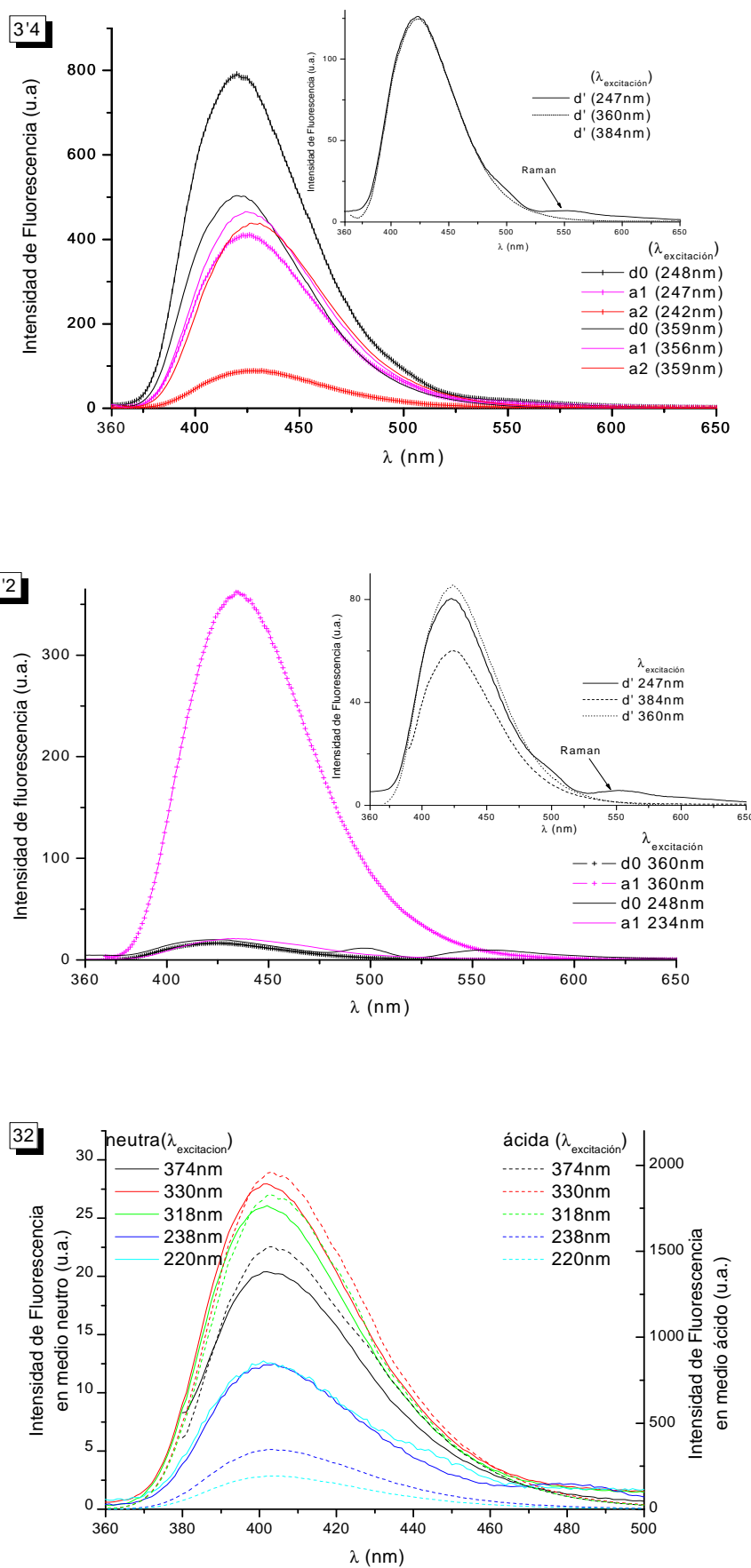


Figura 5b. Espectros de fluorescencia a diferentes λ_{exc} en medio neutro y ácido para 3'4, 3'2 y 32 en p-dioxano. La gráfica interna de 3'4 corresponde a excitaciones en medio neutro.

5.1.3 Disolvente MeCN

Tabla 10. Parámetros de absorción y fluorescencia en MeCN.

		$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)} \backslash \log \varepsilon \text{ (M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$			$\lambda_{\text{exc}} \text{ (nm)}$			$\lambda_{\text{flu}} \text{ (nm)}$	Φ_{f}	$\tau \text{ (ns)}$
		UVC	UVA-VIS		UVC	UVA-VIS				
1	n	230\4.612 212\4.221	330\4.052 342\4.030		228	328 341(h)		360(h) 374 396(h)	0.02	0.25 ^[a]
	a	-	-		232	igual		igual	0.03 ^[a]	<1.00 ^[a]
4'3	n	239\4.481 202\4.509	364\4.150		238	364		450	0.05	0.90 ^[b]
	a	213→223	igual		243	igual		461→464	0.65	5.40 ^[b]
43	n	251\4.609 227\4.391	337\4.073 324\3.947	366\3.785 378\3.798	245	336	377	425	0.002	-
	a	251 227(h)	igual	igual	239(h) 280	320	350 380	435→438	0.06	-
3'4	n	240\4.468 245\4.463 215(h)\4.192	362\4.094		241	360		433	0.70	6.30
	a	210(-)	igual		245	igual		436	0.69	6.30
3'2	n	245\4.435 239\4.440 214(h)\4.243	378(h)\4.004 362\4.113		240	365		441	0.03	~1.00
	a	215	365		247	igual		445	0.69	6.00
32	n	237\4.543 221(h)\4.352	320(h)\3.84 333\3.982	362(h)\3.759 376\3.848	235	320 333(h)	-	409	0.001	0.23(-) ^{&} 4.29
	a	220	325 334	367 378	250	igual	igual	416	0.27	0.51(-) ^{&} 4.71

[a] referencia^[6].

[b] referencia^[7].

& corresponde al signo de su factor preexponencial.

Compuesto 1

Los espectros de absorción de la especie a diferentes concentraciones y el ajuste al valor del coeficiente de extinción molar (ϵ) puede verse en la **Figura 6a**, 1N. La banda de 212 nm en el UVC aparece como un hombro claramente visible por lo que se da el coeficiente de extinción molar en la **Tabla 10**. Puede considerarse que la banda del UVA-VIS tiene estructura vibracional de $(1/330-1/342) \cdot 10^7 = 1063 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a elongaciones de los enlaces C-O y C-N.

Los espectros de fluorescencias pueden verse en la **Figura 7a**. En la **Tabla 10**, se dan dos hombros uno batocrómico y otro hipsocrómico respecto del pico a 374nm, que están menos resueltos y presentan hipercromismo cuando el medio está acidificado. Las variaciones con la longitud de onda de excitación pueden observarse en la **Figura 7a** dcha. La banda de 440nm cuando se excita con 220nm no es característica de la molécula pues corresponde a dispersión Rayleigh de segundo orden por la difracción del monocromador de excitación.

El cambio de rendimiento cuántico al pasar al medio acidificado es mayor que en diclorometano y p-dioxano.

En conjugación con los tiempos de vida se puede estimar que las constantes radiativas (Φ_f/τ) son más lentas en medio ácido (0.08 vs >0.03); así aunque los procesos no radiativos son muy eficientes, decrecen en el medio acidificado^[5].

Compuesto 4'3

Las bandas de absorción de la **Figura 6a** (4'3N) en el UVA-VIS no muestra modificaciones apreciables al acidificar, indicado con la igualdad en la **Tabla 10**. En el medio neutro –con el incremento de la concentración– se muestra como la absorbancia más al azul del UVC (202nm) se desplaza sucesivamente hasta 12nm batocrómicamente. Al acidificar el medio (4'3AC), la banda del UVC aparece como un centroide en torno a 213nm de la banda de 239nm (hipsocrómica) y de la de 202nm (batocrómica); la acidificación sucesiva la desplaza batocrómicamente 2-5nm con ligero efecto hipercrómico, indicado con una flecha en la tabla correspondiente.

Los espectros de fluorescencia indican una única banda (**Tabla 10**), desplazada batocrómica e hipercrómicamente en medio ácido (**Figura 7a**). Las variaciones sucesivas de los máximos en el medio ácido se indican con una flecha en la **Tabla 10**.

El rendimiento cuántico en medio neutro es más bajo que en el disolvente p-dioxano, poco polar, lo cual indica que el proceso de desactivación no radiativo PET en medios polares como el acetonitrilo es bastante efectivo. La comparación con el diclorometano es compleja pues la tendencia es contraria a la aquí mostrada siendo los dos polares. Al considerar el medio acidificado los rendimientos cuánticos son mayores que los del p-dioxano, lo cual está relacionado con la mayor inhibición del PET, así como con su menor afinidad para formar enlaces por puente de hidrógeno en el medio acidificado^[5].

Por otro lado el tiempo de vida, al pasar al medio acidificado, aumenta de tal manera que la constante de desactivación radiativa (Φ_f/τ) se incrementa dos veces.

Compuesto 43

En medio neutro (43N) aparecen dos bandas de absorción claras en el UVC como se indica en la **Tabla 10**; una tercera en el extremo al azul de menos de 200nm no pudo resolverse aunque como en 4'3, el efecto de la concentración la desplaza batocrómicamente dando, a alta concentración, el pico a 204nm no indicado en la **Tabla 10**, pero pueden verse, en la **Figura 6a**. Las otras dos bandas tienen una diferencia de 4212 cm^{-1} que pueden corresponder a una estructura vibracional con elongaciones de O-H y N-H. Las bandas del UVA-VIS están doblemente resueltas y presentan una diferencia de energía $(1/324-1/337)\cdot 10^7 = 1191\text{ cm}^{-1}$ y $(1/366-1/378)\cdot 10^7 = 867\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo a elongaciones de C-O, C-N las primeras y a flexiones de N-H las otras. Con el medio ácido (43AC de la **Figura 6a**) se presentan solapadas las bandas del UVC, con un hombro en la banda más al azul. La banda VIS se ensancha ligeramente, respecto al medio neutro, en la cola de la banda de absorción más al rojo y la estructura vibracional es indistinguible, aunque las bandas de absorción del UVA no sufre modificación (igual en la **Tabla 10**). Como curiosidad no se observa hipocromismo como consecuencia de la dilución, por adición de ácido.

Las variaciones de los espectros de fluorescencias, **Figura 7a**, son muy similares a 4'3 (~10-15nm) al acidificar el medio, presentando un hipsocrómismo de ~25nm.

Los rendimientos cuánticos son muy similares a los obtenidos en diclorometano. La obtención de medidas de tiempos de vida no fueron posibles tanto medio neutro como ácido, ya que las fluorescencias se mostraron tan débiles que no fueron detectables con el rango de utilización del sistema.

Compuesto 3'4

En medio neutro (3'4N) los espectros de absorción, **Figura 6b**, en el UVC, cuyos máximos pueden verse en la **Tabla 10**, presentan una banda con estructura vibracional $(1/240-1/245) \cdot 10^7 \sim 850\text{cm}^{-1}$ correspondientes a flexiones C-H. En medio ácido (3'4AC) hay un ligero efecto hipocrómico consecuencia de la dilución, manteniéndose las bandas de UVA-VIS (igualdad en la **Tabla 10**); sin embargo en la banda de UVC el hipercrómismo es llamativo junto con el desplazamiento hipsocrómico (**Figura 6b**).

La **Figura 7b** muestra la pequeña variación batocrómica del espectro de fluorescencia con la adición del ácido, así como el escaso efecto de REE.

Los rendimientos cuánticos no cambian con la acidificación, y son prácticamente iguales a los de p-dioxano ya que al no existir PET no se ven afectados por la polaridad del solvente.

El tiempo de vida monoexponencial es aproximadamente 1ns más corto que en diclorometano y p-dioxano, ello conduce a una constante de desactivación radiativa (Φ_f/τ) mayor.

Compuesto 3'2

El espectro de absorción, **Figura 6b** (3'2N) en el UVC presenta una banda con estructura vibracional $(1/239-1/245) \cdot 10^7 \sim 850\text{cm}^{-1}$ (correspondientes a elongaciones C-O, C-N, C-C) y otra a 214nm(h) (**Tabla 10**) que aparece con el aumento de la concentración. En medio ácido (3'2AC) presenta un desplazamiento hipsocrómico que tiene como centroide una única banda en 215nm. La banda del VIS con máximo a 360nm no varía con la adición de ácido.

En la **Figura 7b** se observan los espectros de fluorescencia cuyos máximos se recogen en la **Tabla 10**. Se produce un efecto batocrómico de ~5nm y uno hipercrómico importante, como reflejan sus rendimientos cuánticos con la acidificación.

El incremento de los rendimientos cuánticos con la acidificación son del orden del compuestos 4'3, siendo en medio neutro menores que en p-dioxano (~4 veces), y que en DCM (~15 veces). Al ser muy polar favorece el proceso no radiativo PET que es mucho mayor que en DCM.

Las constantes de desactivación radiativa (Φ_f/τ) son menores en medio neutro y acidificado a los del compuesto 4'3; su aumento con la acidificación es de algo más de 3 veces. La posible inhibición del PET con la adición de protones por bloqueo del amino terminal de R₁ hace que el equilibrio de protonación en el estado excitado para este compuesto esté desplazado hacia la forma protonada, dando un tiempo de vida monoexponencial^[6].

Compuesto 32

La **Figura 6b** (32N) muestra en la banda de absorción del UVA una resolución vibracional de $(1/320-1/333) \cdot 10^7 = 1220 \text{ cm}^{-1}$ y en la del VIS otra con $(1/362-1/376) \cdot 10^7 \sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ debido a elongaciones de enlace tipo C-O y C-N; **Tabla 10**. Una característica de la absorción en la banda del UVC, también en medio neutro, es que no presenta estructura vibracional, como si sucede en sus homólogos en posición 3 (3'4 y 3'2). Aparece el hombro a 220nm desplazada batocrómicamente en relación a 3'2 y mayor en 3'4.

En el medio ácido las bandas de absorción en UVA (**Figura 6b** (32AC) y **Tabla 10**) siguen resueltas vibracionalmente a 829cm^{-1} , y a 790cm^{-1} en la de VIS, siendo flexiones del tipo N-C, C-H y N-H, que son menos energéticas que las que aparecen en medio neutro. Aparece una única banda en el UVC hipercrómicamente desplazada.

Los espectros de fluorescencia para las distintas excitaciones, **Figura 7b** y **Tabla 10** presentan hipercromismo con incremento del rendimiento cuántico, y batocromismo de $\sim 7\text{nm}$, mayor que sus homólogos (3'4 y 3'2).

Los rendimientos cuánticos en medio neutro y acidificado son parecidos a los del diclorometano. Los tiempos de vida presentan también sendas biexponenciales (**Tabla 10**), siendo mucho más cortos aquí que en diclorometano (**Tabla 1**): la mitad para el tiempo de vida largo tanto en medio neutro como acidificado, y para el corto la décima parte en medio neutro y la cuarta en medio ácido. Por ello las constantes radiativas (Φ_f/τ) son en general mayores que en diclorometano.

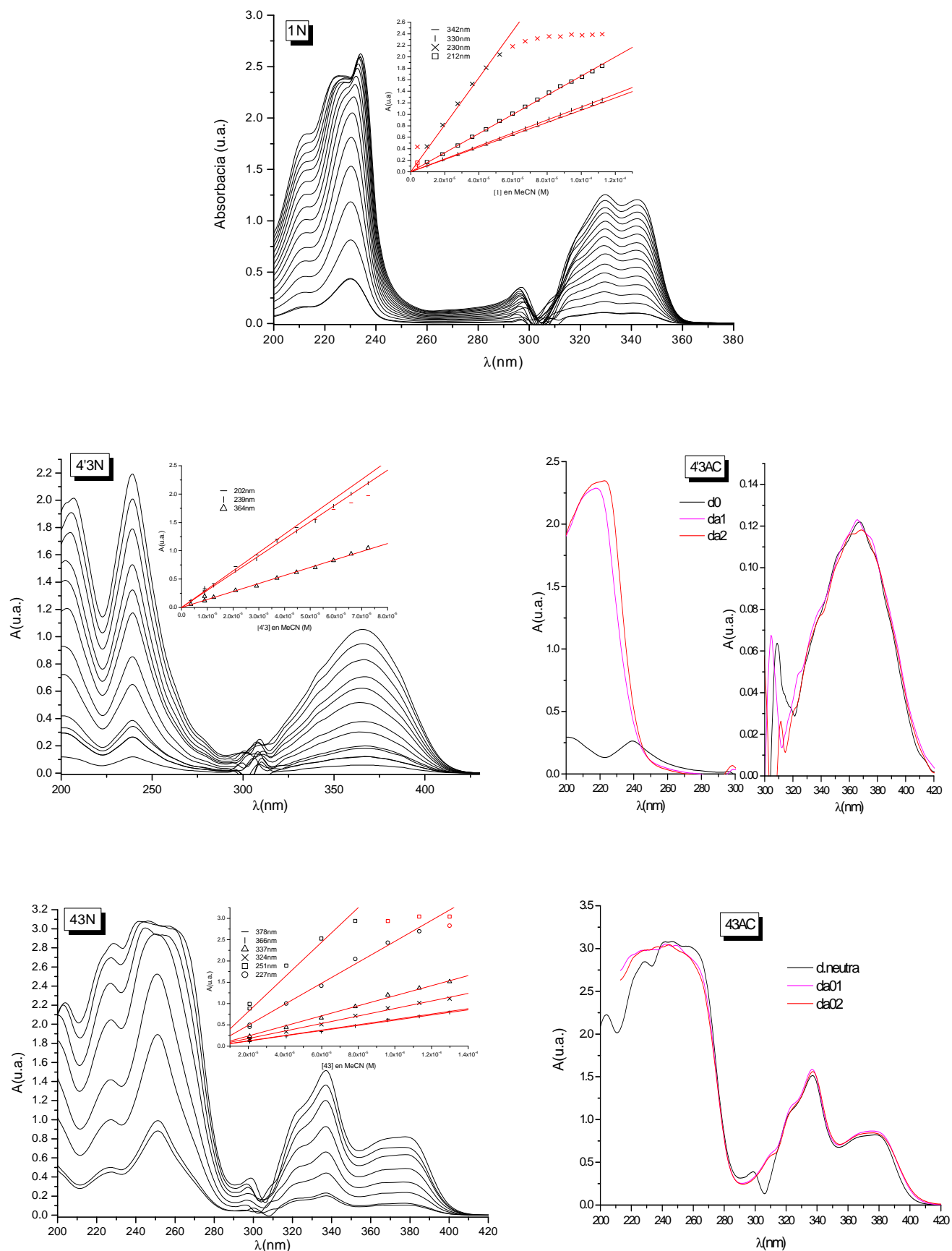


Figura 6a. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte izda.) y en medio ácido (parte dcha.) para 1, 4'3 y 43 en acetonitrilo. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

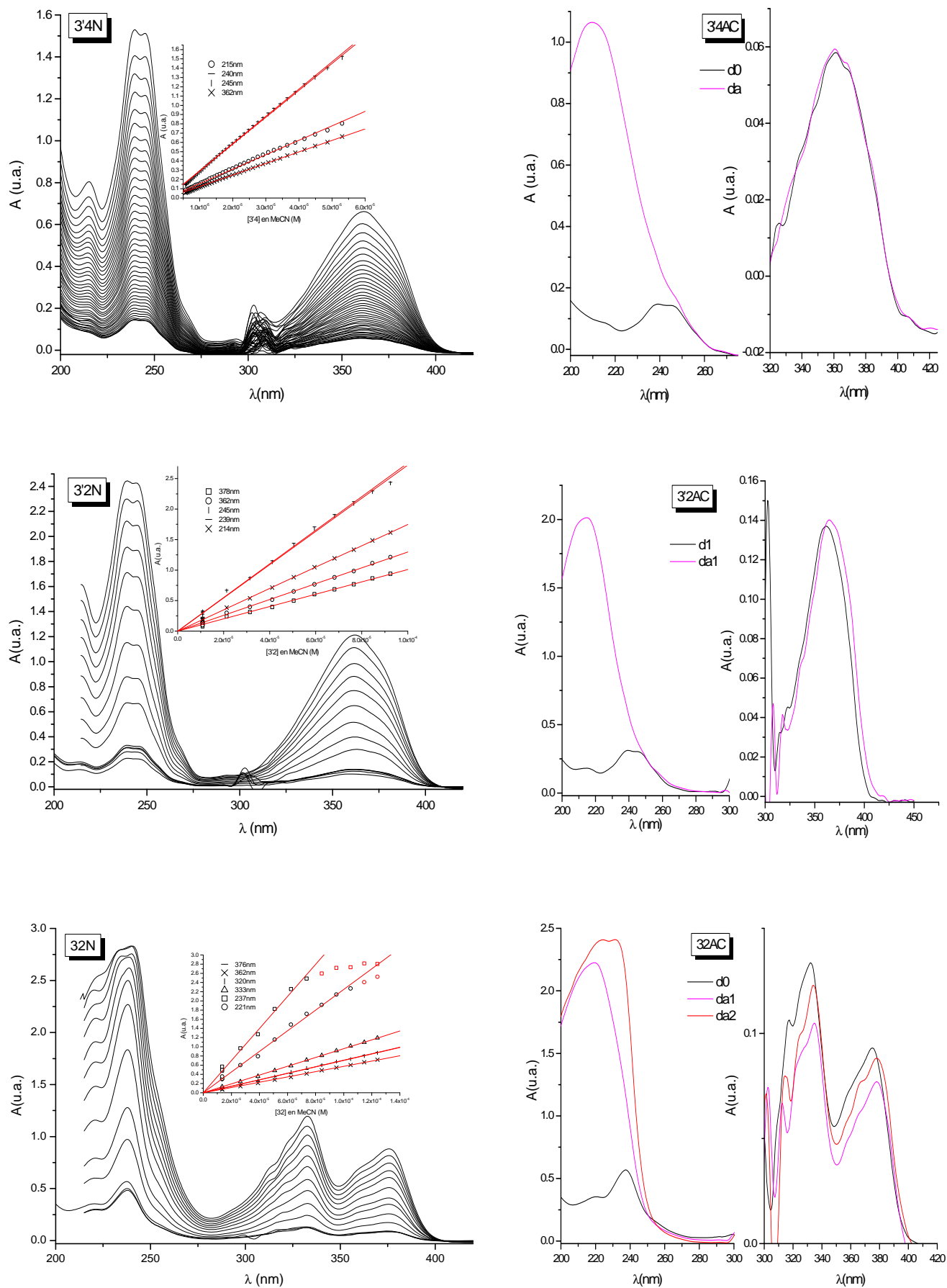


Figura 6b. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte izda.) y en medio ácido (parte dcha.) para 3'4, 3'2 y 32 en acetonitrilo. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

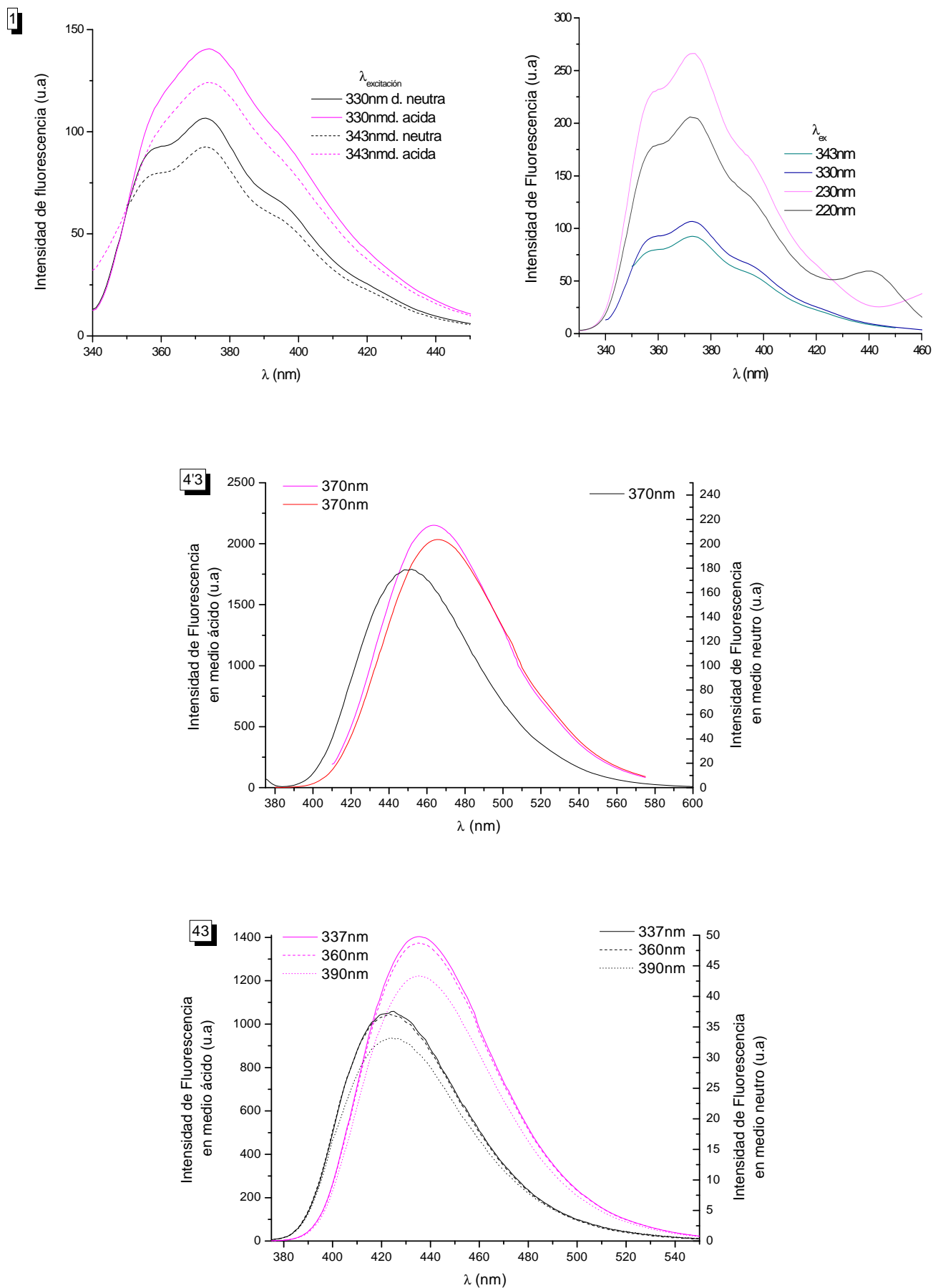


Figura 7a. Espectros de fluorescencia a diferentes λ_{exc} en medio neutro y acidificado para 1, 4'3 y 43 en acetonitrilo.

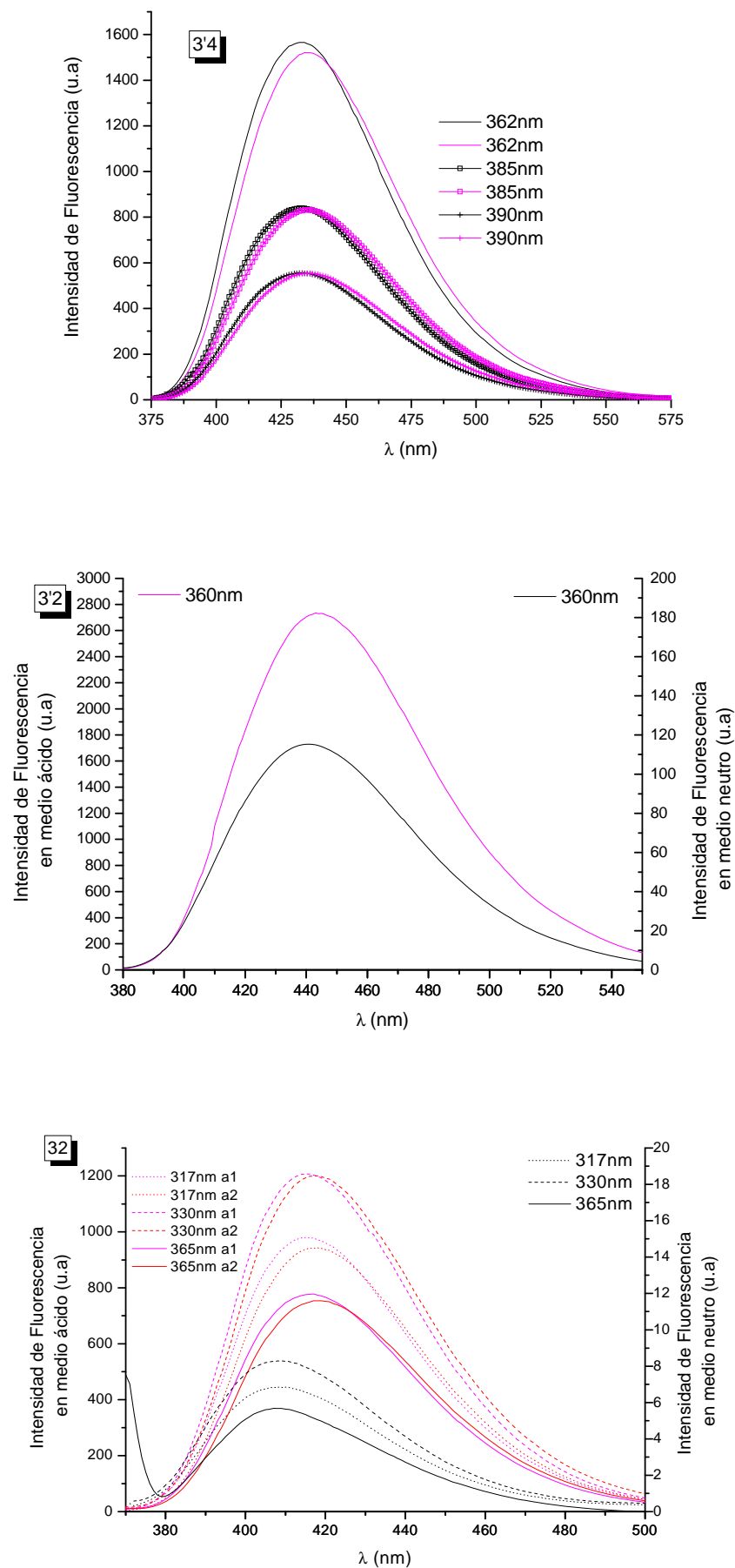


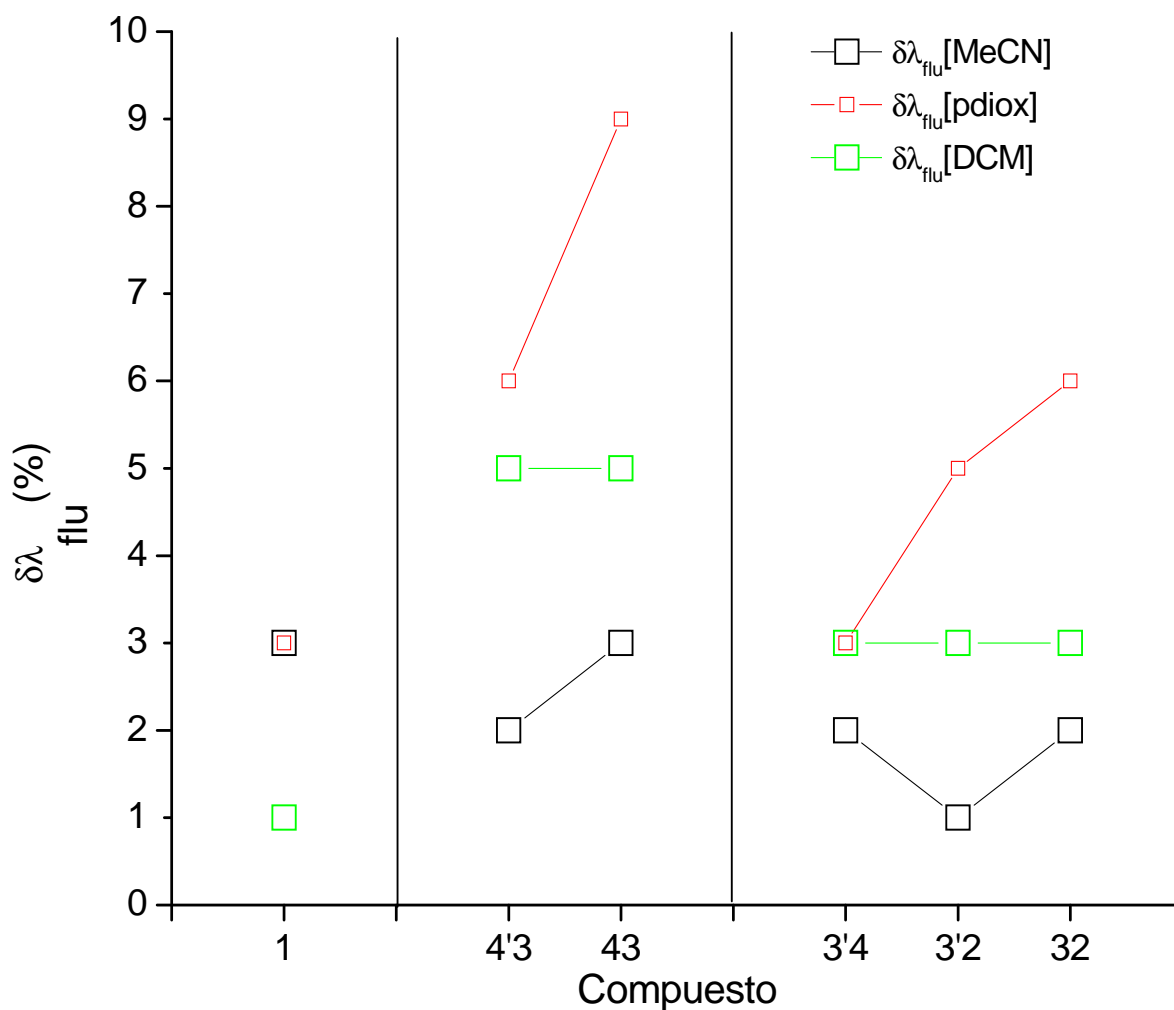
Figura 7b. Espectros de fluorescencia a diferentes λ_{exc} en medio neutro y acidificado para 3'4, 3'2 y 32 en acetonitrilo.

5.1.4 Disolvente AcH

Tabla 11. Parámetros de absorción y fluorescencia en AcH.

	λ_{abs} (nm)\log ε (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)			λ_{exc} (nm)			λ_{flu} (nm)	Φ_{f}	$\delta\lambda_{\text{flu}}$ (%)		
	UVC	UVA-VIS		UVC	UVA-VIS				MeCN	pdiox	DCM
1	250\3.333	340\4.053		277 258	338		374(h) 386	0.33	3	3	1
4'3	251\4.111	348(h)\4.019 365\4.085		256	345(h) 362		473	0.89	2	6	5
43	253\4.547 264(h)\4.305	327(h)\3.864 340\3.995	364\3.723 374\3.722	258	340	370	452	0.17	3	9	5
3'4	251\4.280	366\4.028		256 289(h)	365		443	0.98	2	3	3
3'2	252\4.279	369\4.179		256	370		451	~1	1	5	3
32	252\4.059	325(h)\3.878 336\3.987	379\3.854	256	334	380	426	0.39	2	6	3

$\delta\lambda_{\text{flu}} = \frac{\lambda_{\text{flu}}^{\text{AcH}} - \lambda_{\text{flu}}^{\text{solvente}}}{\lambda_{\text{flu}}^{\text{solvente}}} \cdot 100$ cuya grafica se muestra a continuación:



Compuesto 1

Los datos relevantes de la **Figura 8a** (1) son incorporados en la **Tabla 11**. Se observa que, cuando la concentración aumenta, la absorción de la banda del UVC se desplaza progresivamente de 243→250nm, aunque solo los valores del máximo de absorbancia son considerados en el cálculo de un único coeficiente de extinción molar. Obsérvese que el coeficiente de extinción molar es mayor en el UVA que en UVC, que es una singularidad de este solvente cuya justificación requiere un especial cuidado^[8]. Esta diferencia de intensidad se confirma con los espectros de excitación aunque no la posición de las bandas, **Tabla 11**. Si se comparan las λ_{abs} en la zona UVA-VIS con las de otros disolventes (**Tabla 1** y **Tabla 10**), el hombro es coincidente con el máximo que aparecen en el diclorometano neutro y acetonitrilo, mientras que la banda fundamental lo hace con la del medio acidificado en diclorometano.

En la parte dcha. de la misma **Figura 8a**, se dan los espectros de fluorescencia con excitaciones en los máximos de absorción en UVC y UVA, que evidencian el alto rendimiento cuántico en este medio.

Observando las tendencias de $\delta\lambda_{\text{flu}}$, este compuesto presenta la excepción a la correlación que se dan en el resto de los compuestos: p-dioxano > diclorometano > acetonitrilo. Esta diferencia da una idea de la influencia de la acidificación en el solvente considerado. De esta manera la influencia es: MeCN ~ pdiox > DCM, lo cual discrimina los solventes con centros básicos de los ácidos.

Compuesto 4'3

En la **Tabla 11** se indica un hombro en 348nm que esta inmerso en la banda ancha fundamental, y lo hace casi imperceptiblemente salvo por la falta de simetría de la misma (ver **Figura 8a**, 4'3). Si consideramos la resolución vibracional, correspondiente a $(1/348-1/365) \cdot 10^7 \sim 1338 \text{ cm}^{-1}$ zona de flexiones O-H, puede establecerse la posible tautomería en el grupo R₂. La banda del UVC parece atípica pues es muy aguda (tipo no lorenciana) y se ve confirmada por el máximo en el espectro de excitación, **Tabla 11**. Al compararla con los demás solventes da desplazamientos batocrómicos de los solventes respecto del AcH entre 10-28nm. Por otro lado, sin embargo, la banda fundamental en el VIS no da desplazamientos batocrómicos apreciables.

Las fluorescencias a excitaciones en el UVC y VIS, **Figura 8a**, tienen intensidades elevadas aunque algo menores en UVC.

Los $\delta\lambda_{\text{flu}}$ siguen la correlación (común a todos los compuestos excepto el 1): p-dioxano > diclorometano > acetonitrilo que muestra una progresión inversa a sus constantes dieléctricas. Para la futura discusión los datos de $\delta\lambda_{\text{flu}}$ pueden agruparse en general para cada solvente en: a) 1; b) 4'3 y 43; y c) 3'4, 3'2 y 32 (ver grafica interna de la **Tabla 11**).

El rendimiento cuántico es elevado con valores análogos a los del diclorometano neutro.

Compuesto 43

En la **Figura 8a** (43) se observan las tres bandas de absorción en UVC y UVA-VIS. En la **Tabla 11** los valores de la banda de VIS (367nm y 374nm), se detectaron mediante los máximos y mínimos en la derivada del espectro de absorción, ya que esta zona es muy plana para observar posibles picos de absorción. Estos picos, $(1/367-1/374) \cdot 10^7 \sim 510 \text{ cm}^{-1}$, corresponden a vibraciones del tipo flexiones N-H, C-H. Comparando las λ_{abs} de

los valores máximos de ϵ con los otros solventes, no se observan prácticamente cambios en las bandas del UVC y UVA, mientras que en la del VIS estos son del orden de 2-7nm.

En los espectros de fluorescencia en la parte dcha. de la **Figura 8a**, se observa que el pico de máxima emisión a 452nm se conserva en todas las excitaciones a las λ_{abs} dadas en la **Tabla 11**.

Es reseñable que, siguiendo la correlación vista para la gráfica interna de la **Tabla 11**, este compuesto presente el mayor de $\delta\lambda_{\text{flu}}$ en todos los solventes.

El rendimiento cuántico es alto pero es el menor de todos los compuestos estudiados de en este medio.

Compuesto 3'4

Las dos bandas de absorción (3'4) que aparecen en la **Figura 8b** son confirmadas por los espectros de excitación extractados en la **Tabla 11**. La zona de UVC presenta un umbral de absorción en torno a 0.5. La banda del VIS esta batocromicamente desplazada respecto de los demás disolventes (entre 2-5nm). Sin embargo ese mismo desplazamiento es muy acusado en la del UVC: 40nm para el acetonitrilo, y 16nm para el p-dioxano, y algo más de 3nm para DCM.

Los espectro de fluorescencia de la parte dcha. de la **Figura 8b**, muestran valores análogos para las dos excitaciones. Los valores de $\delta\lambda_{\text{flu}}$ que corresponden al grupo perteneciente a 3'4, 3'2 y 32 son menores a los de 4'3 y 43. Sigue la correlación vista para la gráfica interna de la **Tabla 11**, pero pdiox ~DCM.

El rendimiento cuántico es de los más altos en este solvente y parecido al del DCM.

Compuesto 3'2

Los espectros de absorción (3'2) de la **Figura 8b** no muestran diferencias con su homólogo 3'4 (**Tabla 11**) salvo que el umbral de absorción en UVC aparece menos intenso (~0.2). Los máximos en la **Tabla 11** de los espectros de excitación confirman las bandas de absorción. Las variaciones batocrómicas en la banda del UVC respecto a los otros disolventes son parecidas a las observadas en 3'4: 37nm para el acetonitrilo, 22 para el p-dioxano y algo más de 4nm para el diclorometano. Las del VIS no presentan distinción con su homólogo 3'4

Los espectros de fluorescencia, en la parte dcha. de la **Figura 8b**, muestran diferencias con la excitación en el UVC respecto a 3'4. Por otro lado $\delta\lambda_{\text{flu}}$ no siguen la correlación inversa con las constantes dieléctricas de los solventes y con las pertenecientes al grupo de 3'4 y 32.

Los rendimientos cuánticos próximos a 1 son los mayores y análogos a los obtenidos en diclorometano acidificado.

Compuesto 32

En la **Figura 8b** (32, parte izda.), podemos observar en absorción tres máximos en el UVC y UVA-VIS siendo llamativa la coincidencia en el coeficiente de extinción molar entre el hombro del UVA y el de la banda del VIS, **Tabla 11**. El batocromismo de los solventes respecto del AcH en la banda del UVC da los siguientes desplazamientos: 32nm para acetonitrilo, 13-16nm para p-dioxano y diclorometano. Estos desplazamientos –en relación a sus homólogos sustituidos en posición cuatro– indican correlaciones parecidas en acetonitrilo y p-dioxano, y bastante diferentes en diclorometano. La banda del UVA-VIS presenta diferencias en torno 1-4nm.

Los hombros que aparecen más al azul para las excitaciones en UVC en los espectros de fluorescencia de la **Figura 8b**, son, como en otras ocasiones, dispersión Rayleigh de segundo orden en el correspondiente monocromador de excitación. Al considerar $\delta\lambda_{flu}$, además de las correlaciones antes vistas respecto a la constante dieléctrica y a la pertenencia a su grupo, se da la circunstancia de ser el segundo valor más alto considerando el mismo solvente. Esto, junto con la valoración respecto del otro compuesto en posición 3 (43), hace posible discriminar ambas posiciones de R₂ con este parámetro relativo.

Los rendimientos cuánticos calculados son los menores en este solvente y comparables a los del compuesto 1.

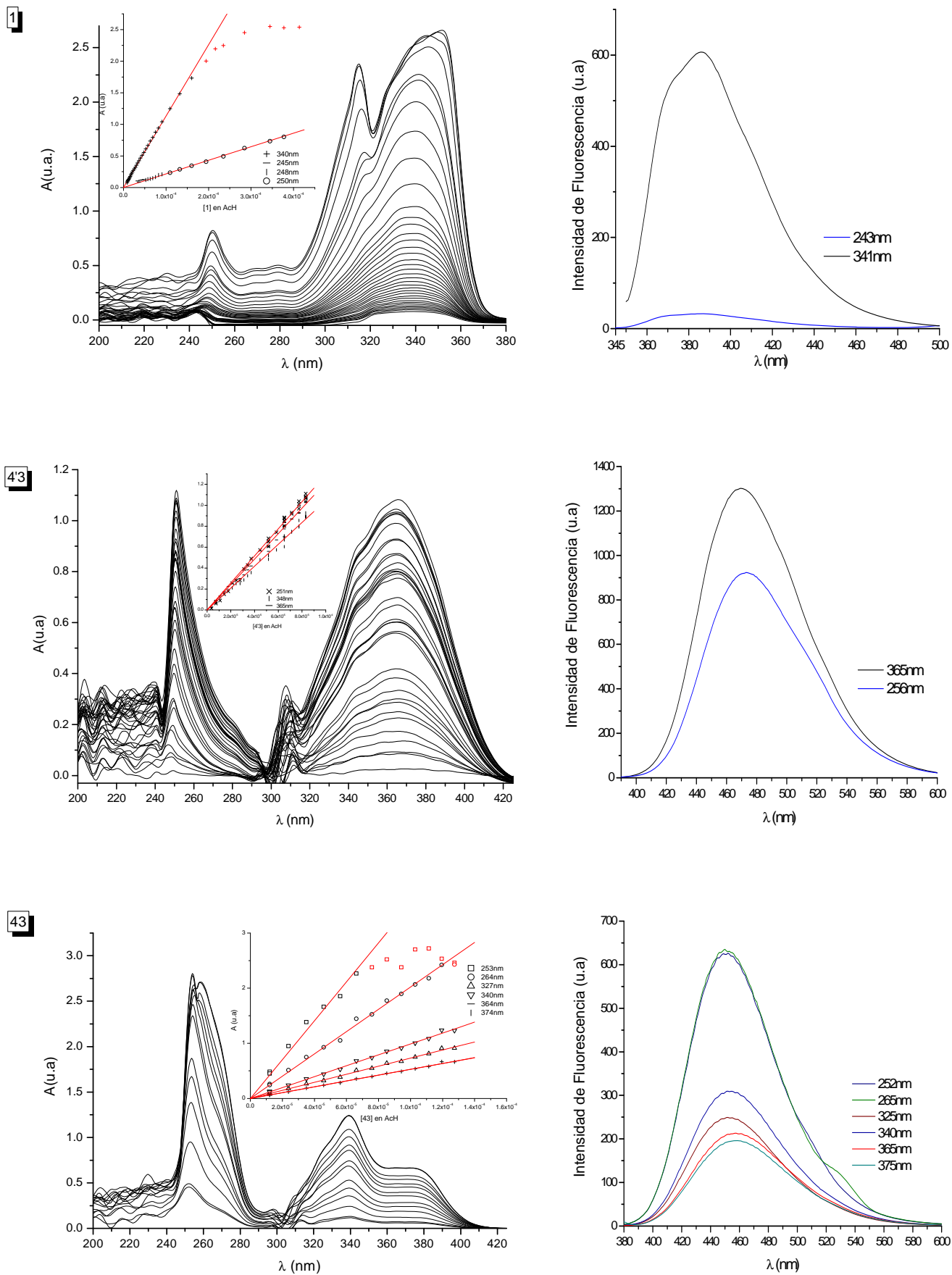


Figura 8a. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte dcha.) y de fluorescencia (parte izda.) para 1, 4'3 y 43 en ácido acético puro. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

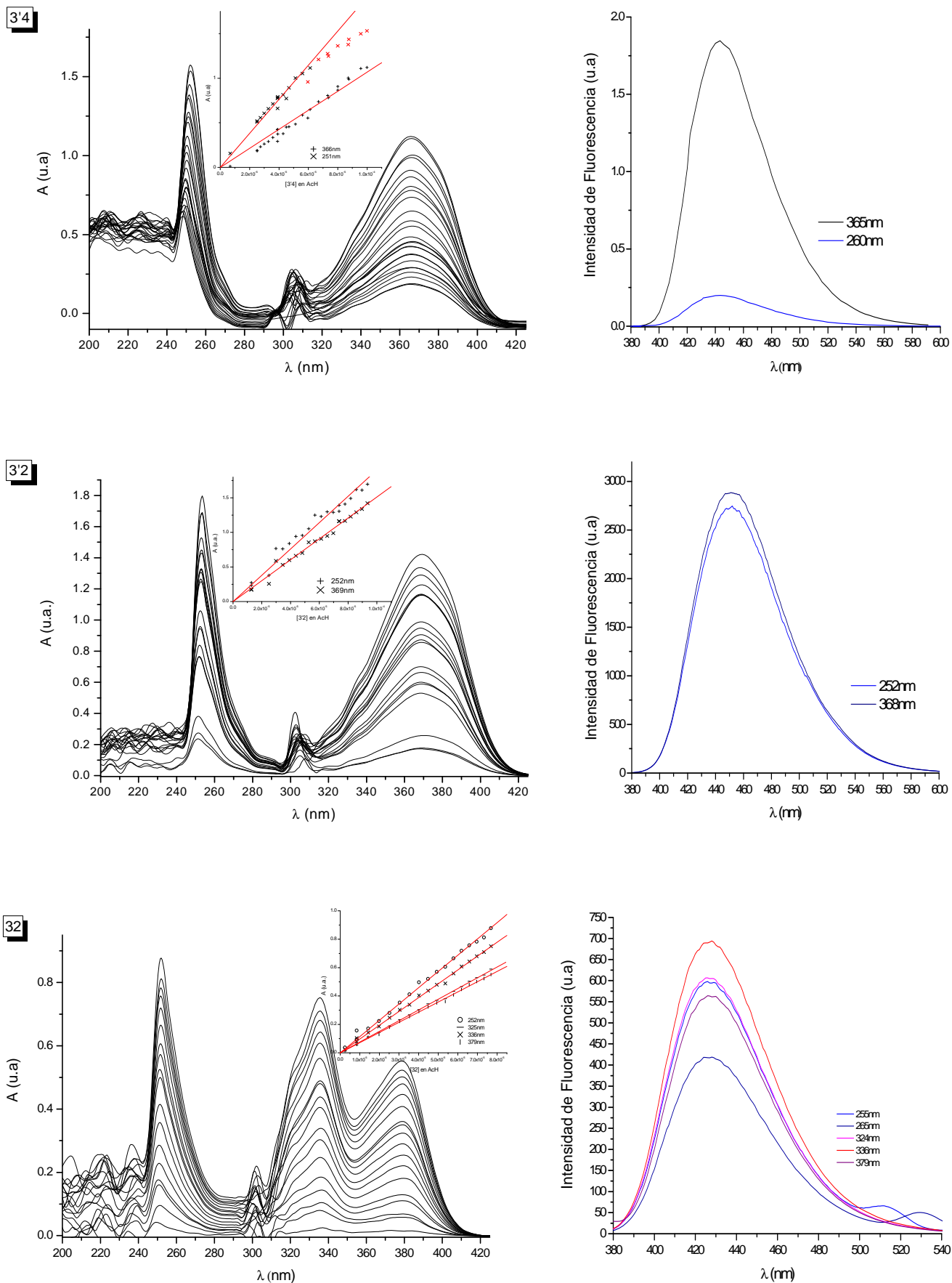


Figura 8b. Espectros de absorción a diferentes concentraciones (parte dcha.) y de fluorescencia (parte izda.) para 3'4, 3'2 y 32 en medio ácido acético puro. La figura interna da el ajuste lineal de los coeficientes de extinción molar.

5.1.5 CONSIDERACIONES ADICIONALES

La absorción UVC en el compuesto 1 puede dividirse en tres zonas centradas en ~210nm (UVC-I), ~230nm (UVC-II) y ~250nm (UVC-III) que están presentes mas o menos desplazadas y con mayor o menor intensidad en todos los compuestos estudiados. Para el compuesto 1 UVC-I y UVC-II se distinguen como máximos en DCM y MeCN, UVC-III en AcH y, en p-dioxano, da una banda única incluyendo las tres anteriores. En los compuestos con $R_2 = -NHCOMe$, el derivado 4'3 posee la banda de UVC-I inmersa en una zona con cierto umbral de absorción, frente al compuesto 43 en el que se sitúa en torno a 205-220nm (en MeCN y p-dioxano) e inmersa en umbrales de absorción para DCM y AcH. La zona UVC-II se desplaza unos 10nm en 4'3, permaneciendo en ~230nm en 43. Sin embargo la zona UVC-III es solo resoluble en el compuesto 43 (251-253nm para todos los solventes), ya que en 4'3 se da como un hombro casi imperceptible en la cola de la banda UVC-II (salvo en AcH con una banda en 251nm). Los compuestos con $R_2 = -OMe(4)$ en la zona de UVC-I, presentan una banda en ~215nm, separable en p-dioxano y MeCN, e inmersa en un umbral de absorción en AcH y DCM), mientras que 32 la tiene en ~219nm (como hombro debido al ensanchamiento de la banda UVC-II y con el mismo comportamiento que en 3'2 y 3'4 en AcH y DCM). El hecho de que en 32 se ensanche la del UV-II tiene que ver con la estructura doblete presente en los de posición 4 (240nm y 247nm en todo los solventes salvo en AcH inmersa por el umbral de absorción), ya que en 32 se da como banda única (237nm en MeCN, 240nm en DCM, banda ancha incorporando ambas en p-dioxano, e inmersa en el umbral de absorción en AcH). La banda UVC-III –como en el otro derivado con $R_2 = -NHCOMe(3)$ – esta solo resuelta en AcH (~251nm) ya que en el resto de los solventes aparece como un hombro casi imperceptible.

Las moléculas muestran cambios en la absorción cuando el medio esta acidificado, según el solvente. En la zona de UVC todos los solventes (salvo AcH) tienen desplazamientos hipercrómicos grandes, los cuales son hipsocrómicos en MeCN y batocrómicos en p-dioxano y DCM. Este último solvente presenta además en todas la moléculas un punto isobéstico con el incremento de la acidificación. Del estudio de las mezclas de DCM+AcH se observó un efecto batocrómico que implica interacción entre solvente y ácido; esto indicaría competencia por los protones del medio acidificado tanto por los derivados como por este solvente, lo que justifica la aparición de los puntos isobésticos. Así mismo se produce un ensanchamiento la banda fundamental, enterrando los posibles hombros observados en medio neutro. La banda del VIS en los compuestos en posición cuatro se mantiene constante o disminuye ligeramente en todos los solventes acidificados; los de posición tres, 43 y 32 mantienen la banda ensanchada a excepción de 32 en MeCN. La banda del UVA se mantiene mas o menos constante en todos los solventes y en todas la moléculas salvo en el compuesto 1 en DCM, donde disminuye ligeramente desapareciendo la estructura vibrónica.

La absorción en el UVA-VIS depende del tipo de sustituyente R_2 . Aquellos con $R_2 \neq H$ tiene una banda en el VIS y solo los de posición tres otra adicional en UVA, mientras el compuesto con $R_2 = -H$ tiene una sola banda en el UVA. Esta diferencia puede estar relacionada con las posibles estructuras resonantes debidas a R_2 . En el compuesto 1 la banda (UVA-I) muestra un desdoblamiento en ~330nm-345nm con un hombro más al azul en ~320nm (UVA-II). En todos los compuestos con $R_2 \neq H$ en posición 3 el hombro UVA-II está presente pero el

doblete de UVA-I desaparece dando un único pico ($\sim 337\text{nm}$ en 43 y $\sim 334\text{nm}$ en 32, que en AcH se desplaza a 336nm). La banda del VIS en $\sim 365\text{nm}$ prácticamente no cambia con el solvente en el compuesto 4'3; sin embargo para el resto de los derivados (43, 3'2, 3'4 y 32) la banda sí presenta cambios con el solvente. El compuesto 43 presenta la banda con un desdoblamiento en $\sim 365\text{nm}$ - 378nm , (dos hombros de igual intensidad) que solo en p-dioxano es mayor el hombro más al rojo. Esta resolución vibrónica de la banda puede asociarse a una posible tautomería en R_2 estabilizada de forma diferente por el tipo de solvente. Los derivados con $R_2 = -\text{OMe}$ se caracterizan por la posición del hombro en $\sim 380\text{nm}$ en los de posición 4 y en $\sim 364\text{nm}$ en 32, muy solapado a la banda fundamental, la cual está desplazada de $360\text{nm} \rightarrow 369\text{nm}$ para 3'4 y 3'2, y de $375\text{nm} \rightarrow 380\text{nm}$ para 32 según la progresión p-dioxano \rightarrow MeCN \rightarrow DCM \rightarrow AcH. Este batocromismo de la banda fundamental es consecuencia de la acidez de medio.

La fluorescencia muestra desplazamientos batocrómicos en el orden: p-dioxano \rightarrow DCM \rightarrow MeCN \rightarrow AcH, para todos los compuestos. De sus diferencias relativas con AcH puede establecerse que: p-dioxano $>$ DCM $>$ MeCN, que siguen una progresión inversa a sus constantes dieléctricas, lo que estaría relacionado con la relajación del estado excitado por efecto de la polaridad del solvente. Las mayores diferencias las presentan los compuestos con $R_2 = -\text{NHCOMe}$, seguidos de los derivados con $R_2 = -\text{OMe}$ y el orden seguido considerando la posición del sustituyente R_2 es: $43 > 4'3 > 32 > 3'4 > 3'2$. El compuesto 1 es el único que presenta cierta estructura vibrónica en todos los solventes; en p-dioxano la posición de la banda aparece en 369nm con un hombro en $355\text{nm}(h)$; el desplazamiento de la banda es de unos 5nm en MeCN y DCM y se diferencian por la resolución del hombro, algo mayor en DCM; en AcH está desplazado unos 10nm y su hombro al azul está muy solapado, por efecto del mayor ensanchamiento de la banda.

La fluorescencia de todos los derivados en medio acidificado experimentan cambios hipercrómicos importantes, salvo en el compuesto 3'4 donde es ligeramente hipocrómico. Los mayores incrementos se presentan en MeCN y en los derivados con $R_2 = -\text{OMe}$; a su vez son mayores en los de posición tres que los de cuatro ($32 > 3'2 > 43 > 4'3$). Los mayores rendimientos cuánticos se obtienen en el solvente AcH siguiendo la correlación: $3'2 \sim 3'4 > 4'3 > 32 > 1 > 43$, sólo 4'3 en DCM neutro es mayor que en AcH. Los aumentos de rendimientos cuánticos al pasar del medio neutro al acidificado siguen el orden: MeCN $>$ DCM $>$ p-dioxano y donde las moléculas tienen el comportamiento: $3'2 > 4'3 > 32 > 43 > 3'4 \sim 1$. Excepciones a este comportamiento son 3'4 y 4'3 en DCM donde hay decrementos ($4'3 \gg 3'4 \sim \text{cte}$) y 3'4 en p-dioxano donde no hay prácticamente cambio. Todos los desplazamientos del máximo de emisión son batocrómicos respecto al medio neutro. Tienen mayores desplazamientos los de $R_2 = -\text{NHCOMe}$ ($\Delta\lambda \sim 10\text{nm}$) que los de $R_2 = -\text{OMe}$ ($\Delta\lambda \sim 4\text{-}5\text{nm}$).

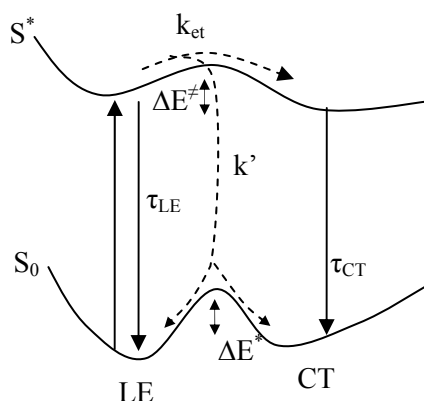
El análisis de las propiedades fotofísicas de todas las moléculas en los cuatro solventes muestra gran estabilidad fotoquímica, para las diferentes longitudes de onda de excitación utilizadas. Tanto el compuesto 1 como los sustituidos en 3 presentan elevados coeficientes de absorción molar, especialmente en p-dioxano (el solvente menos constante dieléctrica) en la banda del UVC e inferior en el UVA, a la vez que presentan escasa emisión radiativa de fluorescencia. Esto hace que puedan ser candidatos a su utilización como fotoprotectores de la

radiación solar del UV lejano, siempre que se encuentre el medio de emulsión adecuado. Los elevados rendimientos cuánticos de los derivados sustituidos en cuatro, favorecen su utilización como sondas fluorescentes para detección del Ca^{2+} intracelular en bacterias como la anabaena, que tienen un marcado interés como bioindicadores, con una sensibilidad para la detección por debajo de 0.1 ppm para el catión^[4]. Así mismo están siendo utilizadas para detección de cationes contaminantes en disolución acuosa, con los que parecen formar complejos. A esta aplicaciones se une la emisión como láser de colorante en DCM, emisión que ya había sido observada en otros solventes como acetonitrilo, metanol, etanol y etilenglicol^[4,7].

Los tiempos de vida de fluorescencia pueden racionalizarse considerando un estado localmente excitado (LE) y otro de transferencia de carga intramolecular (CT). Los tiempos de vida cortos se asocian con el estado LE o alguno próximo al de Franck-Condon, mientras que los más largos, debido a efectos de relajación con el solvente, se asocian con el CT. Los dos estados LE y CT no dan desplazamiento de banda acusado con el cambio del solvente —estados próximos en energía y por tanto bandas de emisión anchas— por lo que puede establecerse que el tiempo en la reorganización por efecto del solvente es del orden del tiempo de vida media del estado excitado, dado procesos de relajación-reordenación continuos. También el hecho de trabajar a temperatura ambiente hace que la energía térmica sea lo suficientemente grande como para evitar la reorientación con el solvente antes de la desactivación radiativa y por tanto no observar desplazamientos de la banda que diferencien LE de CT. Hay tres efectos que deben incorporarse a través de ciertos parámetros para estudiar la fotofísica de estas moléculas, todos ellos relacionados en los siguientes puntos:

- a) El proceso no radiativo con dos posibles rutas de desactivación: una PET, a través de la constante k_{et} , y otra general (paso a triplete, conversión interna, etc), a través de k' .
- b) Una interacción con el soluto de tipo específica puede considerarse con el efecto de la protonación, a través de la barrera ΔE^\ddagger y ΔE^* . Dado que en el estado fundamental (S_0) no se observaron cambios con la acidificación, supondremos que ΔE^* es mucho mayor que la energía térmica y es una barrera solo superable desde el estado excitado (S_1).
- c) Una interacción de tipo general se considera como la reordenación por efecto del solvente, a través de los estados radiativos LE y CT.

Todos estos efectos y factores incardinados en el siguiente **Esquema 1** dan cuenta de las variaciones observadas en todos los derivados en sus correspondientes solventes tanto en medio neutro como acidificado:



Esquema 1. Representación de los efectos involucrados en las moléculas solvatadas.

Los compuestos en posición 3 dan ajustes biexponenciales para los τ en los solventes utilizados salvo 32 en p-dioxano acidificado y 43 en MeCN que no se ha detectado) presentando ambos estados CT y LE. Los correspondientes a los tiempos de vida largos están torno a 7-10ns en DCM, ~2-6ns en p-dioxano y ~5ns en MeCN y su correlación por molécula y solvente es: 32 en DCM (~10ns) > 43 en DCM (~6-7ns) > 32 en p-dioxano neutro (~6ns) > 32 en MeCN (~4-5ns) > 43 en p-dioxano (~2-3ns). Solo una monoexponencial se da en 32 acidificado correspondiendo a un estado CT. Este τ_{largo} es acortado fuertemente (~3ns) aunque su constante cinética radiativa (Φ_f/τ) se muestra ligeramente mas rápida, lo cual puede estar relacionado con la distinta relajación dielectrica de este solvente dado que su volumen molecular es grande. Los estados LE son de τ_{cortos} en torno a 200ps-2ns. Dados los bajos rendimientos cuánticos el proceso PET es un eficiente mecanismo no radiativo e implica que la barrera debido a la protonación (ΔE^\ddagger) es importante (la ruta de k' es permitida) aunque superable por la energía térmica ya que el estado CT es radiativo. Los compuestos 43 y 32 poseen constantes cinéticas radiativas (Φ_f/τ) muy lentas en medio neutro que se hacen rápidas, mucho mas en 32 que en 43, cuando el medio es acidificado. Por esta razón en el medio neutro otros procesos de desactivación (k_{et} y k') son competitivos con la fluorescencia y solo en medio acidificado se inhiben en cierto grado o al ser algo mas rápidas están en competencia con la ruta k' . Esta ruta es predominante en 43 dados sus bajos rendimientos cuánticos incluso en medio acidificado.

El compuesto 3'4 prácticamente no cambia sus constantes de desactivación radiativas (Φ_f/τ) tanto con los solventes como con su acidificación. Los Φ_f se mantienen o decrecen ligeramente –el caso del DCM– cuando el medio es acidificado, lo cual se puede asociar a una barrera ΔE^\ddagger que es suficientemente pequeña para dar un valor constante de Φ_f o un ligero decremento. La monoexponencial que presenta muestra un tiempo de vida largo en torno a 6-8ns, para todos los solventes tanto neutros como acidificados que implica que k_{et} sea irrelevante debido a que la reordenación con el solvente no es modificada por el medio ácido. De hecho el estado LE se desactiva muy rápidamente impidiendo su medida en la escala de los subnanosegundos. El tiempo asociado al estado CT se mantiene, más o menos en ese rango en el resto de los derivados en posición cuatro en medio neutro (excepto en MeCN donde solo aparece τ_{corto}) y en medio ácido (6-8ns para 3'2 y 5-7ns para 4'3).

El compuesto 3'2 incrementa sus Φ_f al acidificar todos los solventes, lo cual implica que el PET se inhibe (k_{et} se hace lenta) y la barrera ΔE^\ddagger se hace pequeña con la acidificación predominando el estado CT en todos ellos: en DCM la barrera es pequeña en medio neutro con k_{et} rápida y prácticamente imperceptible en medio ácido (solo estado CT) y en MeCN, ΔE^\ddagger es grande en medio neutro (k_{et} y k' son competitivos, Φ_f muy bajos), dando solo el τ_{corto} (LE), cuya barrera disminuye en medio ácido para dar solo el estado CT y un alto Φ_f (k_{et} lenta). este comportamiento en MeCN es análogo para 4'3. En p-dioxano 3'2 presenta una biexponencial (estados LE y CT) en medio neutro pero el estado LE en el medio acidificado se desactiva radiativamente (Φ_f/τ) más rápidamente que en medio neutro. El PET es eficiente en medio neutro con Φ_f bajos (k_{et} rápida y ΔE^\ddagger importante pero superable térmicamente) y al pasar al medio acidificado Φ_f no tiene un aumento grande lo cual implica que k_{et} es algo más lenta y ΔE^\ddagger algo más pequeña. Dado que el único estado radiativo es el CT y la ruta k' puede ser competitiva con la fluorescencia. Una situación parecida ocurre con 4'3 en el mismo solvente pero en medio neutro no aparece el estado LE y el aumento de Φ_f con la acidificación es menor (~ 2.5 veces vs 4) esto implica de la variación de ΔE^\ddagger es mucho menor con lo que la ruta k' es mas eficiente.

Una situación excepcional se da para el compuesto 4'3 en DCM que muestra un $\tau_{largo} \sim 7$ ns con cinéticas más rápidas (Φ_f/τ) en medio neutro que en el acidificado y puede deberse a efectos de “quenching” de fluorescencia en medio ácido frente a una especie tautomerica estabilizada específicamente en DCM neutro. Para el compuesto 4'3 este “quenching” es de tipo estático ya que el tiempo de vida no cambia con la adición del ácido. El τ_{corto} observado del ajuste biexponencial en medio ácido de ~ 4 ns no puede asociarse a un estado LE pues es demasiado largo. Puede especularse que esté asociado a un excíplejo o excimero que generaba la inhibición del PET en medio neutro (Φ_f alto) y que en medio ácido da este especie de τ_{corto} (especie tautomerica) con una fluorescencia con bajos Φ_f debido al PET.

El compuesto 1 es el único que presenta una monoexponencial con tiempo de vida corto del orden 200 ps-1 ns. La cinética radiativa (Φ_f/τ) más rápida de todos los compuestos en medio neutro es la del compuesto 1 en DCM e implica, a la vista de sus Φ_f , que el estado excitado es competitivo en otros procesos de desactivación. En general al no aparecer el estado CT la barrera ΔE^\ddagger es inalcanzable y los procesos de desactivación son consecuencia de la ruta k' , que es principalmente debida al cruce intersistema^[1].

5.2 PROPIEDADES SOLVATOCRÓMICAS

Los datos de los máximos de absorción y fluorescencia para los compuestos estudiados en diez disolventes se presentan en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Longitudes de onda de absorción y fluorescencia para los disolventes estudiados.

	1			43		4'3		32		3'2		3'4	
	λ_{abs}		λ_{flu}	λ_{abs}	λ_{flu}	λ_{abs}	λ_{flu}	λ_{abs}	λ_{flu}	λ_{abs}	λ_{flu}	λ_{abs}	λ_{flu}
p-diox	343	330	373	365	411	367	442	375	402	360	432	360	420
AcH	340	330	386	365	458	364	477	379	427	369	450	366	443
DCM	342	332	374	366	414	365	444	378	409	364	434	364	425
MeCN	343	331	373	366	425	367	450	375	410	360	441	360	432
DMF	344	332	376	372	431	372	457	378	412	365	438	364	438
Cl4C	344	330	367	363	410	370	430	375	400	360	415	358	410
ciclohex	342	327	362	370	382	370	400	372	390	354	400	354	400
AcEt	342	329	369	368	417	369	444	374	401	360	425	359	422
EtOH	-	-	-	-	-	370	460	-	-	365	440	360	440
Et.glicol	-	-	-	-	-	365	470	-	-	365	450	365	450

Considerando los desplazamientos de Stokes ($\lambda_{\text{flu}} - \lambda_{\text{abs}}$), los valores pueden agruparse en dos tendencias: los menores –los de posición tres y/o sustituidos $R_2 = -\text{NHCOMe}-$ y los mayores –los de posición cuatro y/o sustituidos con $R_2 = -\text{OMe}-$, siguiendo la tendencia general: $32 \sim 1 < 43 < 3'4 < 3'2 < 4'3$ (excepciones en AcH $43 > 3'2$ y en ciclohexano $4'3 \sim 43$). Las tendencias con el solvente son: AcH < MeCN \sim DMF < p-dioxano \sim DCM \sim Cl₄C \sim AcEt < ciclohexano (con excepción de los derivados en posición cuatro $4'3, 3'2$ y $3'2$ donde Cl₄C < AcEt).

En la **Tabla 13** se dan los parámetros específicos para cada solvente considerando las aproximaciones de: Bilot-Kawski (BK), la relativa a Lippert- Mataga modificada para procesos ICT (LM) y la escala $E_T(30)$.

Tabla 13. Constante dieléctrica (ϵ), índice de refracción (n), parámetros de Bilot-Kawski, Lippert-Mataga y escala $E_T(30)$ de los solventes utilizados.

	ϵ	n	f_{BK}	g_{BK}	$E_T(30)$	f_{LM}
p-diox	2.209	1.420	0.042829	0.285083	36.0	0.02119
AcH	6.15	1.372	0.496585	0.253107	43.9	0.202029
DCM	9.08	1.424	0.594957	0.287861	41.1	0.218349
MeCN	37.5	1.344	0.863057	0.234346	46.0	0.305416
DMF	37.6	1.430	0.837785	0.292021	60.9	0.274856
Cl ₄ C	2.228	1.466	0.017218	0.315315	32.4	0.008182
Ciclohex	2.02	1.426	-0.003132	0.28905	31.2	-0.001583
AcEt	6.07	1.372	0.492107	0.253107	38.1	0.200655
EtOH	24.55	1.361	0.812933	0.245993	59.7	0.288746
Et.glicol	37.7	1.431	0.837621	0.292879	38.2	0.274478

Escala E_T(30)

El efecto de la solvatación de los distintos solventes para los seis compuestos estudiados en base a la escala E_T(30) puede verse la **Figura 9**.

El comportamiento de la fluorescencia se ajustó a una exponencial decreciente. Esta marcada disminución de la energía del estado excitado más bajo implica que posee un carácter de transferencia de carga por la diferente conjugación de los sustituyentes en R₂.

Los resultados del ajuste se indican en la **Tabla 14** con su correspondiente correlación.

La zona vacía de 47.5-60 Kcal·mol⁻¹ corresponden a disolventes hidroxílicos no considerados en este análisis por sus efectos^[9,4].

Tabla 14. Ajustes a simple exponencial y estimación de errores.

	$Y = Y_0 + A \cdot e^{-X/\tau_s}$			
	Y ₀	A	τ _s	r ²
1	76±1	(0.3958±1)·10 ⁴	4±2	0.84892
43	66±2	42±45	15±9	0.90192
4'3	63±1	(2.3576±8)·10 ⁴	4±2	0.89096
32	69±1	255±537	7±4	0.8737
3'2	65±1	(1.0214±2)·10 ⁴	4±1	0.92951
3'4	65±1	234±158	9±2	0.97625

Los tiempos de relajación por efecto del solvente τ_s son mayores (curvas mas planas) para los compuestos en posición 3 (43>32) y cuando el R₁ es un grupo alifático (3'4<32<43). Los menores corresponden a los de posición 4 con grupos N-alquil terminal (4'3~3'2~1), en los que las variaciones con la polaridad del medio son mas acusados; de igual manera los factores preexponenciales son casi tres órdenes de magnitud mayores.

Aproximación Bilot-Kawski

En la **Figura 10**, se muestran los desplazamientos de Stokes (cm⁻¹) suma y diferencia frente al parámetro BK según las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 \nu_A - \nu_F &= \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \underbrace{\left[\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \right]}_{f_{BK}(\epsilon, n)} + cte \\
 \nu_A + \nu_F &= -\frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \left\{ f_{BK}(\epsilon, n) + 2 \underbrace{\left[\frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right]}_{g_{BK}(n)} \right\} + cte
 \end{aligned}$$

En dicha figura se observa que no siguen un ajuste lineal, al estar los puntos muy dispersos. Esto indica que la aproximación de BK relacionando los parámetros más simples del solvente con desplazamientos de Stokes de los derivados, no son suficientemente adecuadas para describir las interacciones específicas soluto-solvente.

Aproximación de Lippert-Mataga modificada para estados ICT

Las ecuaciones en la aproximación LM, que relacionan los máximos de absorción y fluorescencia (cm^{-1}) frente al parámetro $f - f'$, pueden escribirse:

$$\bar{\nu}_{abs} = -K_e \frac{2\mu_g (\mu_e^{FC} - \mu_g)}{hca^3} \underbrace{\left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]}_{f-f'} + cte$$

$$\bar{\nu}_{flu} = -K_e \frac{2\mu_e^{CT,LE} (\mu_e^{CT,LE} - \mu_g^{FC})}{hca^3} \underbrace{\left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]}_{f-f'} + cte$$

En la **Figura 11** podemos observar el comportamiento lineal de estas ecuaciones y de ellas calcular las pendientes con las que se obtendrán los momentos dipolares del estado excitado de Frank-Condon (FC), de transferencia de carga (CT) y localmente excitado (LE). Solo en los derivados en posición 3 del R₂ se obtuvo una única pendiente, para el resto de los compuestos estudiados se proponen dos pendientes en consonancia con la distribución de puntos.

Las pendientes pueden expresarse:

$$m_{abs} = -K/a^3 \cdot \mu_g \cdot (\mu_e^{FC} - \mu_g) \rightarrow \mu_e^{FC} = \mu_g - \frac{m_{abs} \cdot a^3}{K \cdot \mu_g}$$

$$m_{flu} = -K/a^3 \cdot \mu_e^{LE/CT} \cdot (\mu_e^{LE/CT} - \mu_g) \rightarrow \left(\mu_e^{LE/CT} \right)^2 - \mu_g (\mu_e^{LE/CT}) - \frac{|m_{flu}| \cdot a^3}{K} = 0$$

dónde $K=10068.22 \text{ Å}^3/\text{D}^2$. El radio a de las moléculas ha sido calculado mediante el método semiempírico PM3 suponiéndolas esféricas (teoría de Onsager); los momentos dipolares en el estado fundamental (μ_g) utilizados se obtuvieron con la misma metodología^[5].

Tabla 15. Parámetros teóricos utilizados y calculados en las fórmulas solvatocrómicas.

	1	43	4'3	32	3'2	3'4
$a(\text{Å})^*$	3.425	4.138	4.136/4.132	4.144/4.142	4.142/4.141	3.786/3.785
$\mu_g(\text{D})^*$	4.81	4.47/3.47	4.70/1.30	1.96/3.61	3.70/2.62	4.84/4.06
$m_{abs}^\&$	98	-819	-491	299	-760	-1673
$\mu_e^{FC}(\text{D})$	4.73	5.49	5.24/4.47	4.25/-0.312	4.70/5.10	6.89/7.13
m_{flu}^{CT}	-35661	-3854	-101312	-2930	-80865	-51864
m_{flu}^{LE}	-2548		-3435		-6802	-6727
$\mu_e^{CT}(\text{D})$	14.6	7.90/7.23	29.1/27.3	5.63/6.70	25.8/25.2	19.3/18.9
$\mu_e^{LE}(\text{D})$	6.40		7.80/5.60		9.02/8.36	8.91/8.38

* valores teóricos para los rotámeros i/o de 43 y 4'3 y c/t para 32, 3'2y 3'4.

& Los valores del compuesto 1 se refieren a los dos máximos observados.

CT pendientes en zona de baja f_{LM} ; LE pendientes en zona de alta f_{LM} .

La **Tabla 15** muestra como los μ_e^{FC} siguen una buena correlación con los calculados mediante PM3^[5], aunque son algo mayores para los derivados metoxi que los estimados teóricamente. El momento dipolar obtenido con máxima pendiente se asocia a la forma CT en el estado excitado, y tiene valores notablemente mayores para los derivados sustituidos en 4, más coplanares, que para los análogos sustituidos en 3, con menor efecto de CT. Para la zona de baja pendiente los valores de momentos dipolares los asociamos a la forma LE con menor valor que para la forma CT. Estos resultados concuerdan con otros trabajos^[10] sobre moléculas que presentan procesos ICT y ratificarían la existencia de dichos procesos en el estado excitado de algunos de los derivados estudiados.

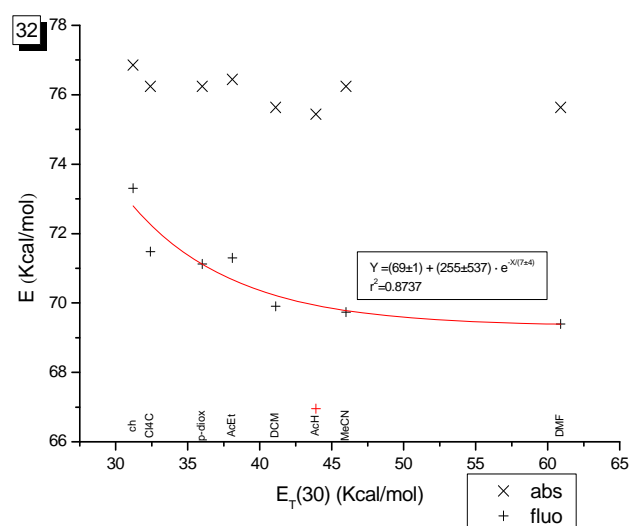
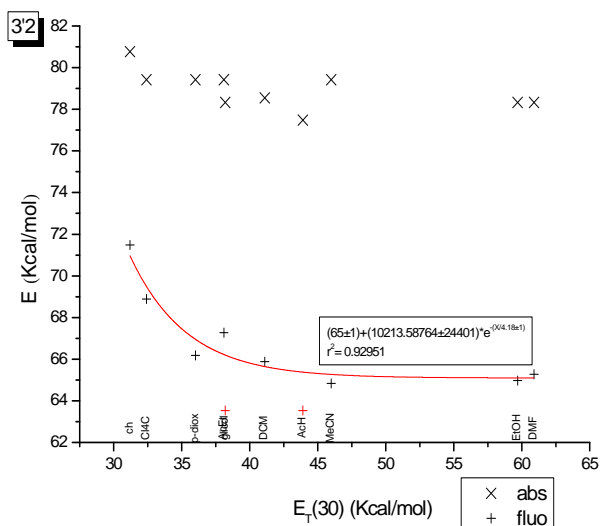
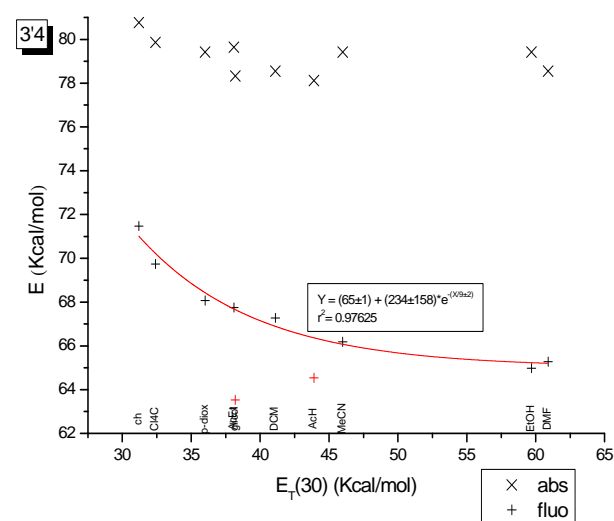
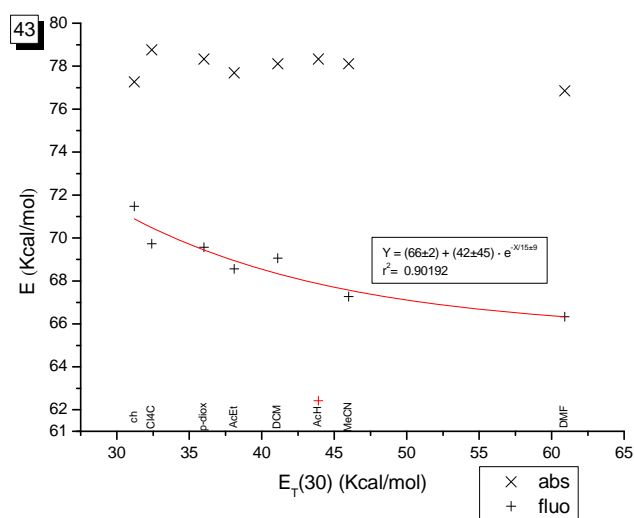
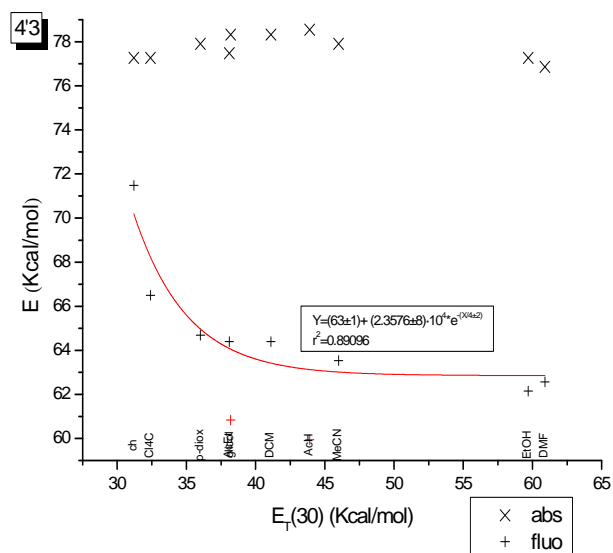
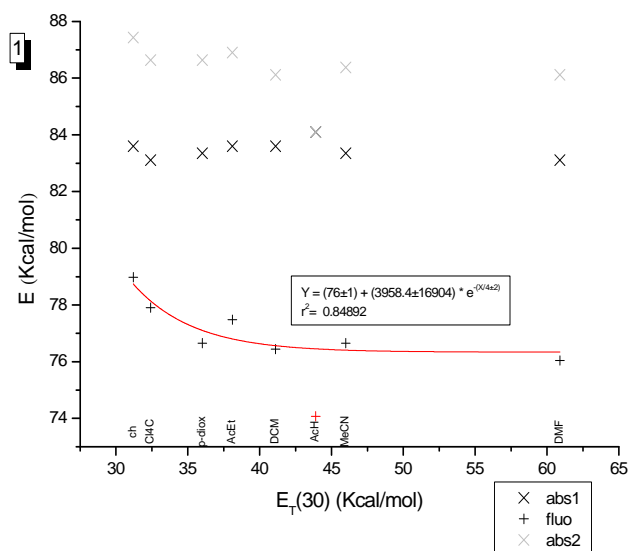


Figura 9. Energía de los máximos de absorción y fluorescencia frente a la escala $E_T(30)$ de los disolventes utilizados para todos los compuestos estudiados. Para la fluorescencia se da la correlación exponencial, ver Tabla 14.

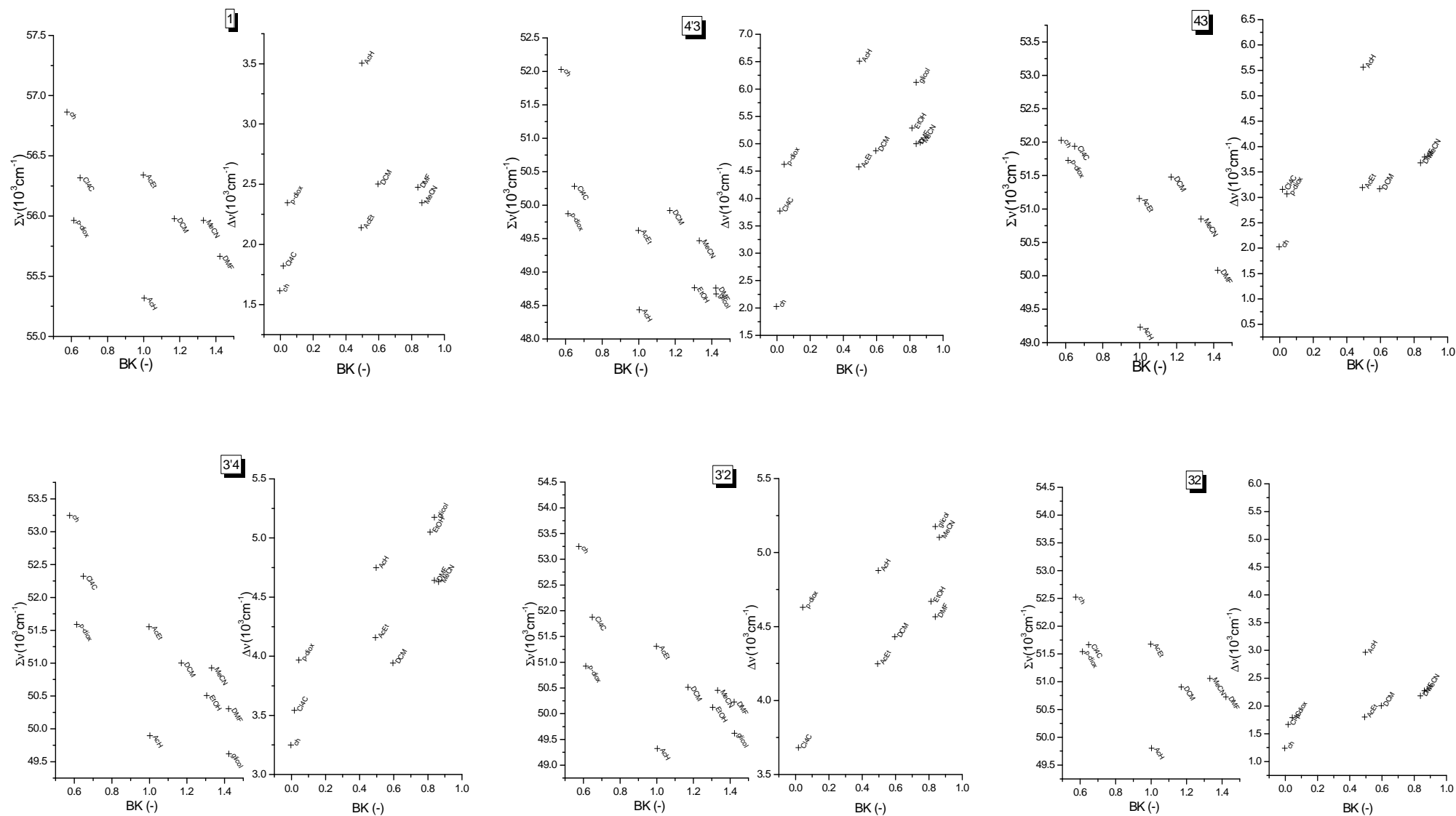


Figura 10. Desplazamientos de Stokes frente al parámetro solvatocrómico de Bilot-Kawski (BK) para los compuestos 1, 4'3, 43, 3'4, 3'2 y 32.

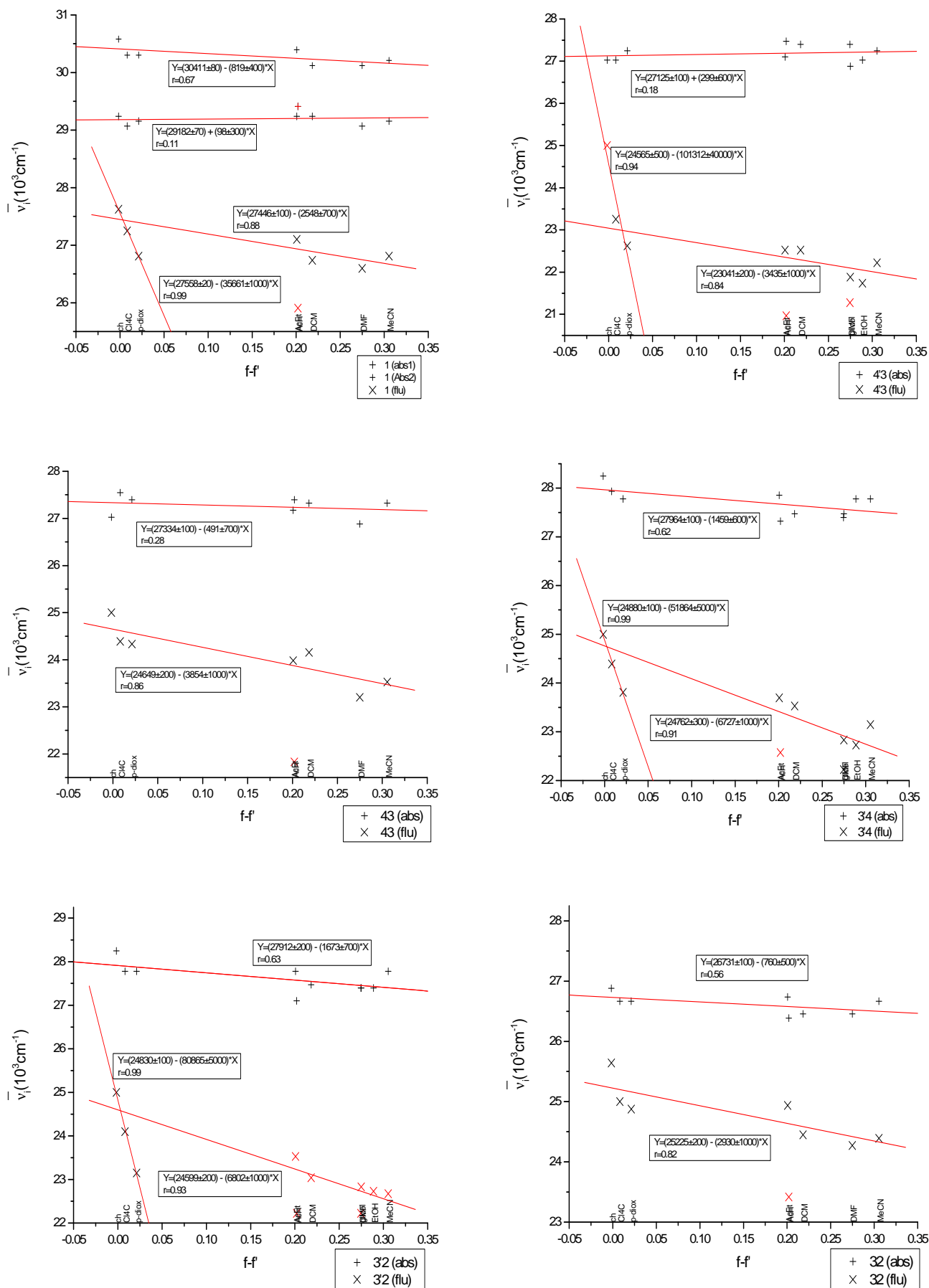


Figura 11. Ajustes lineales para los máximos de absorción y fluorescencia frente a un parámetro solvatocrómico de Lipert-Mataga para los compuestos 1, 4'3, 43, 3'4, 3'2 y 32.

5.3 PROPIEDADES ESPECTROCÓPICAS XPS

Los resultados de las medidas de energía de ligadura (eV) para la capa interna 1s de los átomos O, C y N de los seis compuestos estudiados mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se dan en la **Tabla 16**. Los espectros pueden verse en las **Figura 12a-b**. Las descomposiciones (90/10 gaussiana/lorentziana), dadas entre paréntesis como porcentajes relativos a las alturas, y sus picos corresponden a las energías de ligadura C_{1s} , N_{1s} y O_{1s} . Las relaciones atómicas $((N/C)_{at})$ y $((O/C)_{at})$, se calculan a partir de la áreas de pico, y nos dan una idea de la proporción de átomos presentes en dicha relación para la muestra concreta. La energía de ligadura (E_B) es la diferencia entre la energía suministrada y la energía cinética del fotoelectrón saliente, y viene dada por: $h\nu - E_c = E_B = -IP$; donde IP es el potencial de ionización. Si $E_B(1) > E_B(2)$ decimos que el entorno 1 es más ligado que el 2, implica que el entorno 1 tiene más carga positiva, o menos carga negativa dependiendo del átomo considerado en dicho entorno. A veces estas diferencias son pequeñas, del orden de 0.1eV. Es evidente que si en la descomposición de las energías de ligadura su porcentaje es mayor en un entorno que en otro, ése será el más abundante.

Tabla 16. Energías de ligadura (eV) de los electrones internos de los átomos C_{1s} , N_{1s} y O_{1s} y relaciones atómicas superficiales de los compuestos estudiados.

	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}	$(N/C)_{at}$	$(O/C)_{at}$	$(O/N)_{at}^\dagger$
1	284.9 (83) 287.8 (17)	399.2 (50) 400.4 (50)	531.5 (91) 533.6 (9)	0.067	0.134	2.00
4'3	284.9 (83) 287.7 (17)	398.8 (36) 400.0 (64)	531.0 (70) 533.0 (30)	0.181	0.183	1.01
43	284.9 (85) 287.7 (15)	398.9 (37) 400.1 (63)	531.3 (100)	0.171	0.164	0.959
3'2	284.9 (82) 287.2 (18)	398.9 (39) 400.3 (61)	531.4 (63) 533.2 (37)	0.088	0.198	2.25
32	284.9 (85) 287.3 (15)	398.7 (52) 400.2 (48)	531.3 (60) 533.2 (30)	0.112	0.185	1.65
3'4	284.9 (77) 287.1 (23)	400.2 (100)	531.3 (59) 533.4 (41)	0.074	0.216	2.92

$$^\dagger \text{ calculada como } (O/N)_{at} = \frac{(O/C)_{at}}{(N/C)_{at}}.$$

El pico de C_{1s} a 284.9eV se ha usado como calibrador de forma análoga a otros derivados 1,8-naftalimídicos^[11].

Tabla 17. Relaciones atómicas estructurales directas de los compuestos estudiados.

	$(N/C)_e$	$(O/C)_e$	$(O/N)_e$	C	N	O
1 ($C_{12}H_7O_2N$)	0.083	0.166	2	12	1	2
4'3 ($C_{18}H_{19}O_3N_3$)	0.166	0.166	1	18	3	3
43 ($C_{18}H_{19}O_3N_3$)	0.166	0.166	1	18	3	3
3'2 ($C_{19}H_{20}O_3N_2$)	0.105	0.158	1.5	19	2	3
32 ($C_{19}H_{20}O_3N_2$)	0.105	0.158	1.5	19	2	3
3'4 ($C_{15}H_{13}O_3N$)	0.066	0.200	3	15	1	3

Comparar las relaciones atómicas, $(N/C)_{at}$ y $(O/C)_{at}$ obtenidas de los espectros XPS con las estructurales dadas por las fórmulas empíricas de los compuestos en la **Tabla 17**, permite estimar errores e impurezas u otros factores en las medidas XPS, tales como agua adsorbida en la muestra, hidrocarburos incluidos en la misma o segregaciones superficiales.

En la **Tabla 18** se dan los errores relativos entre las relaciones atómicas $(X/Y)_{at}$ XPS y las estructurales $(X/Y)_e$ que se calculan como porcentajes:

$$\delta_{\%} = \frac{|(X/Y)_{at} - (X/Y)_e|}{(X/Y)_e} \times 100, \text{ donde } X = O \text{ ó } N, \text{ e } Y = N \text{ ó } C.$$

Tabla 18. Errores relativos de las relaciones atómicas (O/N), (O/C) y (N/C).

	1	4'3	43	3'2	32	3'4
$\delta_{O/N}$	0%	1%	4%	50%	10%	3%
$\delta_{O/C}$	19%	10%	1%	25%	17%	8%
$\delta_{N/C}$	19%	9%	3%	16%	7%	12%

En ellas se observa que los valores para los heteroátomos $\delta_{O/N}$ son aceptables hasta un 5% y solo 3'2 y 32 se desvía sustancialmente de la relación atómica estructural. En este caso el mayor error se debe a $(O/C)_{at}$ con menor peso de la componente $(N/C)_{at}$. Sin embargo para el resto de los compuestos donde los valores de $\delta_{O/N}$ están dentro del valor aceptable del 5% la única influencia es la debida al carbono, lo cual se debe a hidrocarburos incluidos en las mismas. En el caso de 3'2 y 32 estos mayores errores se calculan para el heteroátomo O, el cual puede estar asociado a su poder higroscópico (agua adsorbida). Todos los errores son discrepantes con otras medidas espectroscópicas (Masas-RMN^[12], FTIR^[13]) y los espectros electrónicos vistos en esta Tesis. Un análisis más detallado de estos factores son necesarios, mediante otras técnicas fotoelectrónicas como UPS, espectroscopía de electrones Auger, etc.

C_{1s}

El pico más intenso corresponde al del calibrador^[11] que se da a 284.9 eV. También de la misma referencia se ha obtenido el pico correspondiente al entorno -C=O, que aparece a 287.8 eV, es decir esta 2.9 eV más ligado y tiene por tanto más carga positiva. Las diferencias (eV) para este entorno con el resto de los derivados respecto del compuesto de referencia 1 son:

Compuesto	3'4	3'2	32	4'3	43
ΔE_B (eV)	-0.7	-0.6	-0.5	-0.1	-0.1

Esto indica que los carbonilos están menos ligados cuando $R_2 = -OMe$ con lo que la polaridad del C=O es menor por efecto de la retirada de carga. Para el grupo -NHCOMe su valor próximo al compuesto 1, indican la naturaleza análoga del entorno -C=O para estos derivados.

O_{1s}

Para el compuesto de referencia 1, aparecen dos picos en torno a 531.5 eV y 533.6 eV, ya que la tendencia es a disminuir la energía de ligadura por el diferente entorno CO-X-CO^[11]. Se elige el pico de menos energía de ligadura como de referencia, ya que es el mas abundante, concordante con la referencia^[11], y corresponde al oxígeno del entorno -C=O; este presenta una diferencia con relación al segundo pico de 2.1 eV (valor

aproximado al que se vio para C_{1s}). El segundo pico, cuya energía de ligadura es más energética (ligado), podría corresponder a un entorno (-O) con menor carga negativa, debida a interacciones sobre el carbonilo, resonancias u otros efectos de entorno.

Los dos picos son indicativos de dos entornos diferenciados: -O y -C=O; la excepción es el compuesto 43 que presentan solo el pico correspondiente a -C=O, debida a la inexistencia de tautomería en R_2 .

Las diferencias de energías de pico -C=O y -O al comparar todos los compuestos son:

Compuesto	1	3'4	4'3	3'2	32	43
ΔE_B (eV)	+2.1	+2.1	2.0	+1.8	+1.9	--

Las diferencias con el compuesto 1 para cada entorno son:

Compuesto		3'4	3'2	32	4'3	43
ΔE_B (eV) -C=O	-0.2	-0.1	-0.2	-0.5	-0.2	
ΔE_B (eV) -O		-0.2	-0.4	-0.4	-0.6	--

El grupo -OMe no presenta diferencias discordantes en el entorno -C=O, ni en picos ni en intensidades. Sin embargo para el entorno -O es diferente para 3'2 y 32 vs 3'4; esto también pone de manifiesto que los delta de la **Tabla 18** en las relaciones atómicas corresponden como ya se dijo mayoritariamente al error en la componente $(O/C)_{at}$, que involucra al oxígeno exógeno del agua adsorbida. Las mayores diferencias con respecto al compuesto 1 las presentan los entornos -O como cabe esperar, ya que el R_2 =-OMe tiene el oxígeno con mayor carga negativa.

El grupo -NHCOMe en posición 4 da claramente dos entornos frente a la posición 3 (excepción indicada más arriba), lo cual puede estar en consonancia con la distinta contribución a la tautomería: $RNH-C=O(Me) \leftrightarrow RN=C(OH)Me$. Las diferencias entre el compuesto 1 y el resto de los derivados con R_2 =-OMe son la mayores y permiten discriminar a dichos compuestos por su diferente grupo funcional en R_2 .

N_{1s}

Los entornos diferentes del compuesto 1 en proporción análogas indican resonancia tautomérica: $(HO)C=N-CO \leftrightarrow OC-N-CO \leftrightarrow OC-N=COH$, datos que se han referenciado^[8].

Es claro que 3'4 tiene un único entorno del (-N-) posible, dado por el pico 400.2 eV.

El resto de los compuestos poseen además otro entorno menos ligado (-N), con intensidades relativas (3:2) excepto para 32 (1:1). Dado que las energías de ligadura de 3'2 vs 32 están viciadas por el comentado factor en las relaciones atómicas $(N/C)_{at}$ (razón por la cual 32 tiene diferente intensidad que 3'2), se requiere un especial cuidado en considerar las relaciones de intensidades de 3'2 más próximos al de su análogo con el mismo R_1 32, ésta con menor error relativo $\delta_{N/C}$. Si suponemos esta hipótesis correctora podemos decir que todos los compuestos tienen entornos agrupables por la naturaleza de R_1 (intensidad 3:2 para R_1 =-(CH₂)₂-NR_n, 1:1 para la situación tautomérica y un solo pico para R_1 =-CH₂-Me).

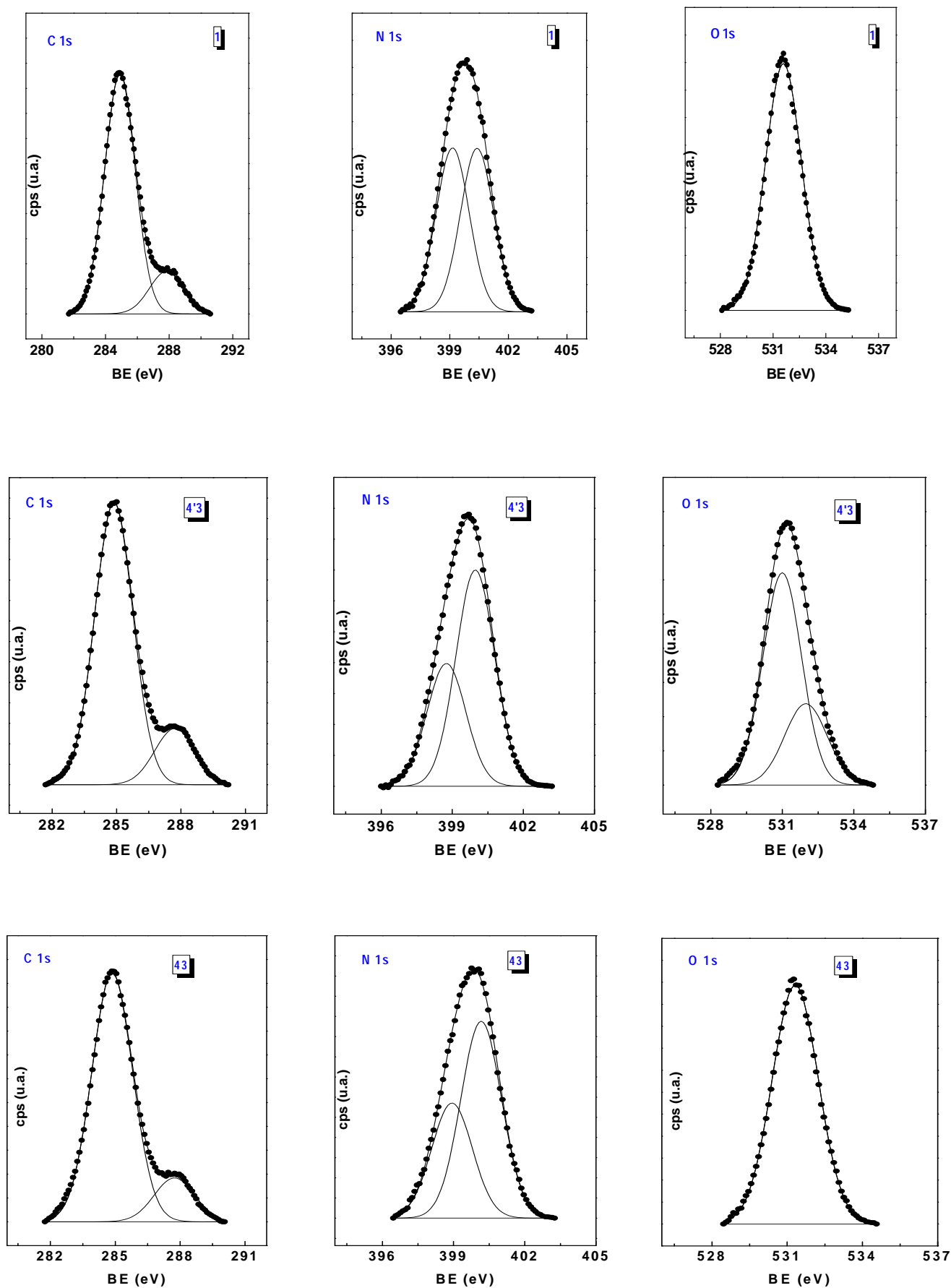


Figura 12a. Energías de ligadura (BE) para las capas 1s de C, N y O de los compuestos 1, 4'3 y 43 y sus descomposiciones elementales.

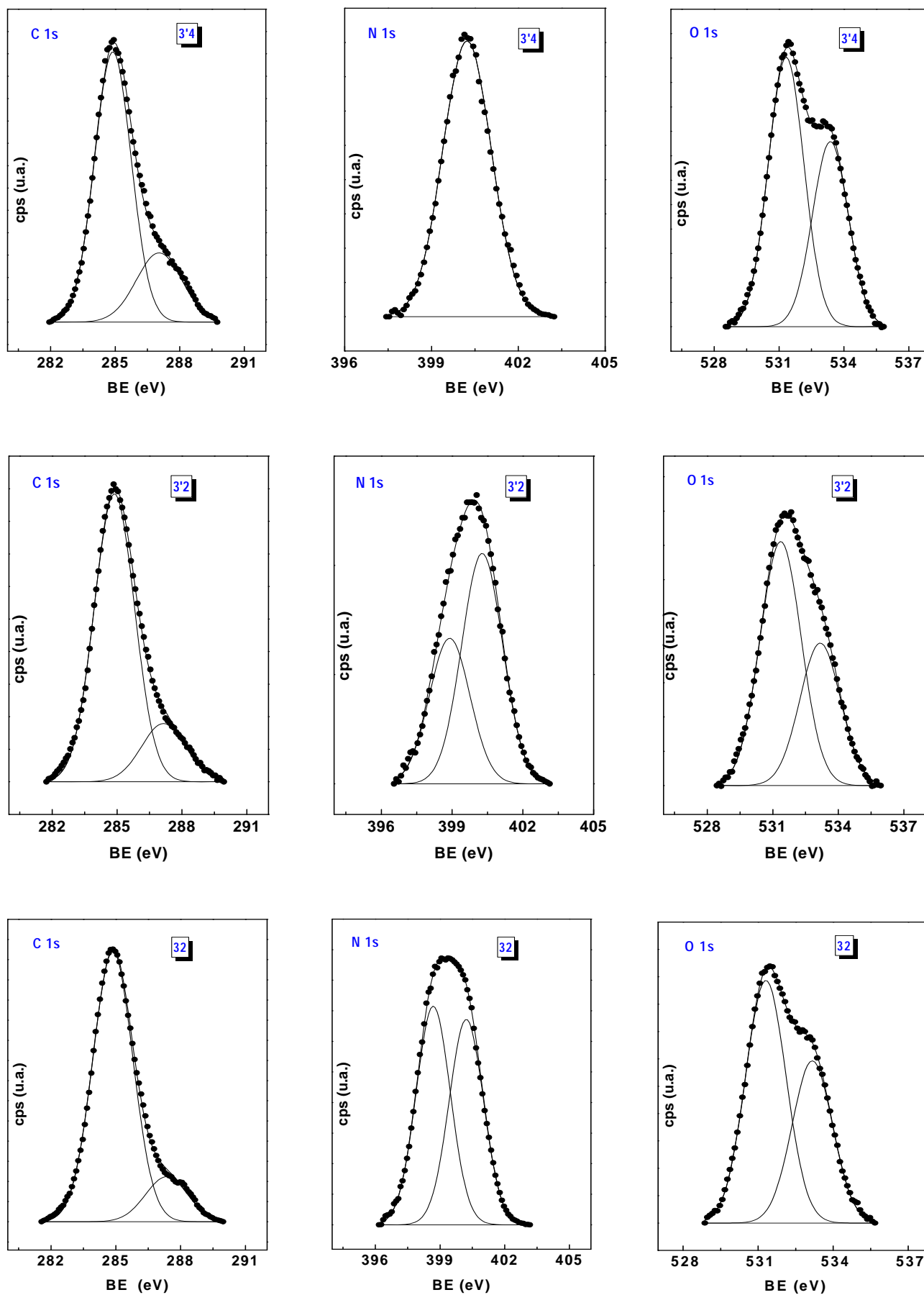


Figura 12b. Energías de ligadura (BE) para las capas 1s de C, N y O de las compuestos 3'4, 3'2 y 32 y sus descomposiciones elementales.

REFERENCIAS

- [1] V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter y T. Béres; *J. Chem. Soc Faraday Trans.* 90(3), 411-421, (1994).
- [2] E. Martín, J.L.G. Coronado, J.J. Camacho y A. Pardo; *Opt. Pur. y Apl.*, 37(2), 65-70, (2004).
- [3] (a) L. Biczók, P. Valat y V. Wintgens, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(20), 4759-4766, (1999).
(b) *ibid*; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(8), 1459-1464, (2001).
- [4] E. Martín, R. Weigand y A. Pardo; *J. Lumin.* 68(2-4), 157-164, (1996).
- [5] E. Martín, J.L.G. Coronado, J.J. Camacho y A. Pardo; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 175(1), 1-7, (2005).
- [6] E. Martín y R. Weigand; *Chem. Phys. Lett.* 288(1), 52-58, (1998).
- [7] A. Pardo, E. Martín, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, J.M. Guerra, R. Weigand, M.F. Braña y J.M. Castellano; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 48(2-3), 259-263, (1989).
- [8] J.L.G. Coronado, E. Martín, L.A. Montero, J.L.G. Fierro y J.M. García de la Vega; *J. Phys. Chem. A*, 111(39), 9724-9732, (2007).
- [9] I. Grabchev, P. Bosch, M. McKenna y A. Nedelcheva; *Polym.*, 48(23), 6755-6762, (2007).
- [10] (a) S. H. Etaiw, T. A. Fayed y N. Z. Saleh; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 177(2-3), 238-247, (2006). (b) K.A. Zachariasse, M. Grobys y E. Tauer; *Chem. Phys. Lett.*, 274(4), 372-385, (1997).
- [11] A. Bigotto, V. Galasso, G. Distefano y A. Modelli; *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 2 (11). 1502-1506, (1979).
- [12] M.F. Braña, A.M. Sanz, J.M. Castellano, C.M. Roldan y C. Roldan; *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 16(), 207-278, (1981).
- [13] E. Martín, V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma, C. Bousoño, J. Tutor-Sánchez y J. M. Martínez-Duart; *J. Electrochem. Soc.*, 153(8), D134-D137 (2006).

6 RESULTADOS TEÓRICOS

Los resultados teóricos obtenidos en este capítulo se refieren a cálculos TDDFT: B3LYP/6-31G* y B3LYP/cc-pVDZ, y semiempíricos: ZINDOS y CNDOL basándose en optimizaciones de geometría por los métodos semiempíricos: AM1 y PDDG/MNDO^[1] (en adelante MDG).

El procedimiento seguido fue la optimización del espacio configuracional para el cálculo de funciones termodinámicas con los dos métodos semiempíricos. Se eligieron las geometrías optimizadas a nivel AM1 por sus mejores resultados, como veremos posteriormente. Los cálculos de propiedades electrónicas como transiciones verticales, fuerzas de oscilador, momentos dipolares, distribuciones de carga atómica y orbitales moleculares involucrados en las transiciones verticales fundamentales se realizaron usando las geometrías optimizadas que conforman la energías más probables. También se describen los orbitales, sus energías y su asignación a las transiciones verticales más acordes con los datos experimentales de absorción. Se analizan los llamados orbitales espurios, en los que se agrupan las excepciones y/o no presentan regularidad en los solventes tratados. Se describen las similitudes (regularidades) en las distribuciones de densidad electrónica que se dan en varias fases o que describen inversiones en la naturaleza de los orbitales o de su energía. En todos los casos, las composiciones orbitales se eligen con el criterio de que los coeficientes en la expansión de interacción de configuraciones para las transiciones verticales sean de un 30% o superiores. Las curvas de isodensidad se representaron con valores de contorno de $0.03e/a.u.^3$. En el Apéndice se indican otras peculiaridades en la asignación de las series orbitales y naturaleza de las mismas.

Finalmente se determinaran otras propiedades electrónicas, que se calculan a partir de los orbitales frontera Hartree-Fock (HF) y Kohn-Sham (KS), a través de los descriptores globales tales como la dureza, la suavidad, la polarizabilidad y el potencial químico. Las definiciones formales y sus fórmulas se introdujeron anteriormente.

El empleo de todas las metodologías de optimización y cálculo de propiedades electrónicas de la molécula de referencia (compuesto 1) sirven como heurística para la aplicación al resto de los compuestos estudiados en esta tesis, analizando cuáles son las mejores. Se presentan primero los resultados referentes a geometrías, posteriormente se dan las funciones termodinámicas y finalmente las propiedades electrónicas con las estructuras más probables.

COMPUESTO 1

Parámetros Geométricos

En la **Figura 1**, se muestran las distancias de enlace para los dos tipos de optimizaciones (AM1 y MDG) de la molécula **1** en fase gas. Se puede observar como las distancias C=O, C_{ar}-H son más largas en AM1 que en MDG; mientras que las de OC-NH, C_{ar}-CO y N-H, del entorno del imídico; y de las C_{ar}-C_{ar}, del entorno aromático, son mas cortas en AM1. Ahora bien las diferencias absolutas son del orden de 0.01Å y algo menores para el enlace N-H. Estos datos están en concordancia con otros métodos semiempíricos en trabajos anteriores [2].

Para las interacciones con el solvente, de la **Figura 2** a la **Figura 5**, con optimizaciones AM1 y MDG (excepto MDG en el medio DCM^[1]), se observa que en general MDG no describe la interacción con el nitrógeno imídico y sobreestima la interacción par solvente-solvente en los solventes AcH y MeCN, interacciones de par indicadas. Por otro lado en p-dioxano, debido a su mayor volumen, tienden a orientarse más expandidos en MDG que en AM1, subestimando la interacción de par y no considerando la interacción con el centro básico del N imídico.

Por estas razones se eligió la geometría de optimización AM1 como la más adecuada para describir la naturaleza soluto-solvente. Para el resto de las moléculas estudiadas solo se utilizará esta geometría.

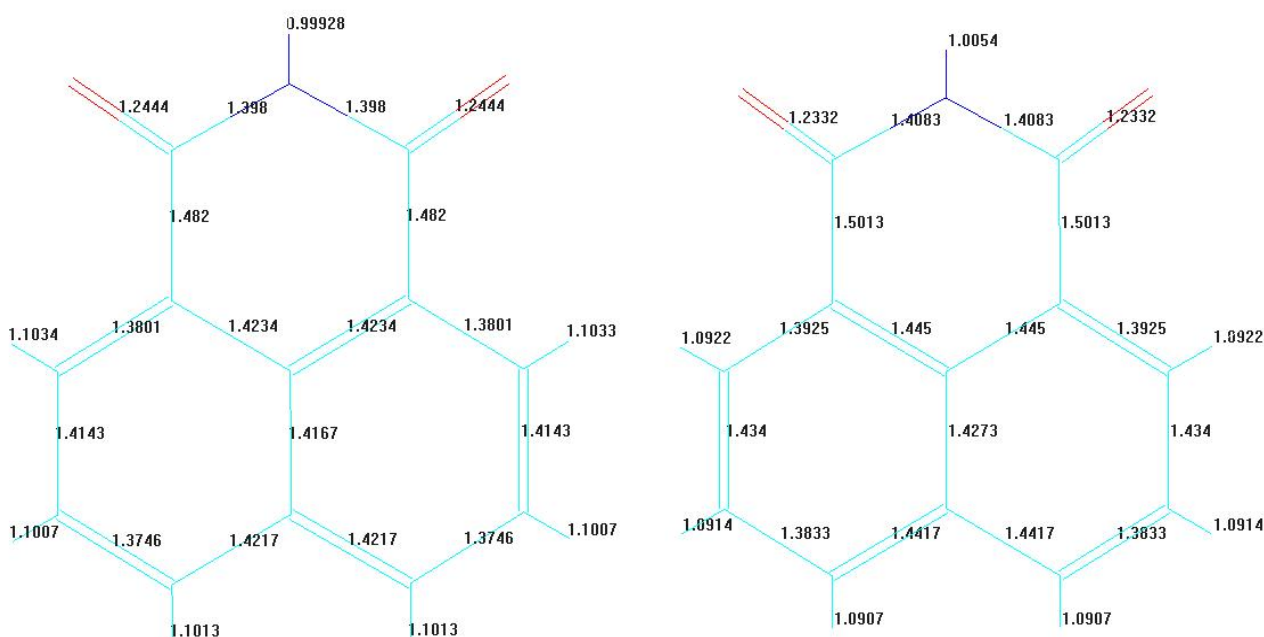


Figura 1. Distancias de enlace optimizada a nivel AM1 y MDG para el compuesto 1 en fase gas.

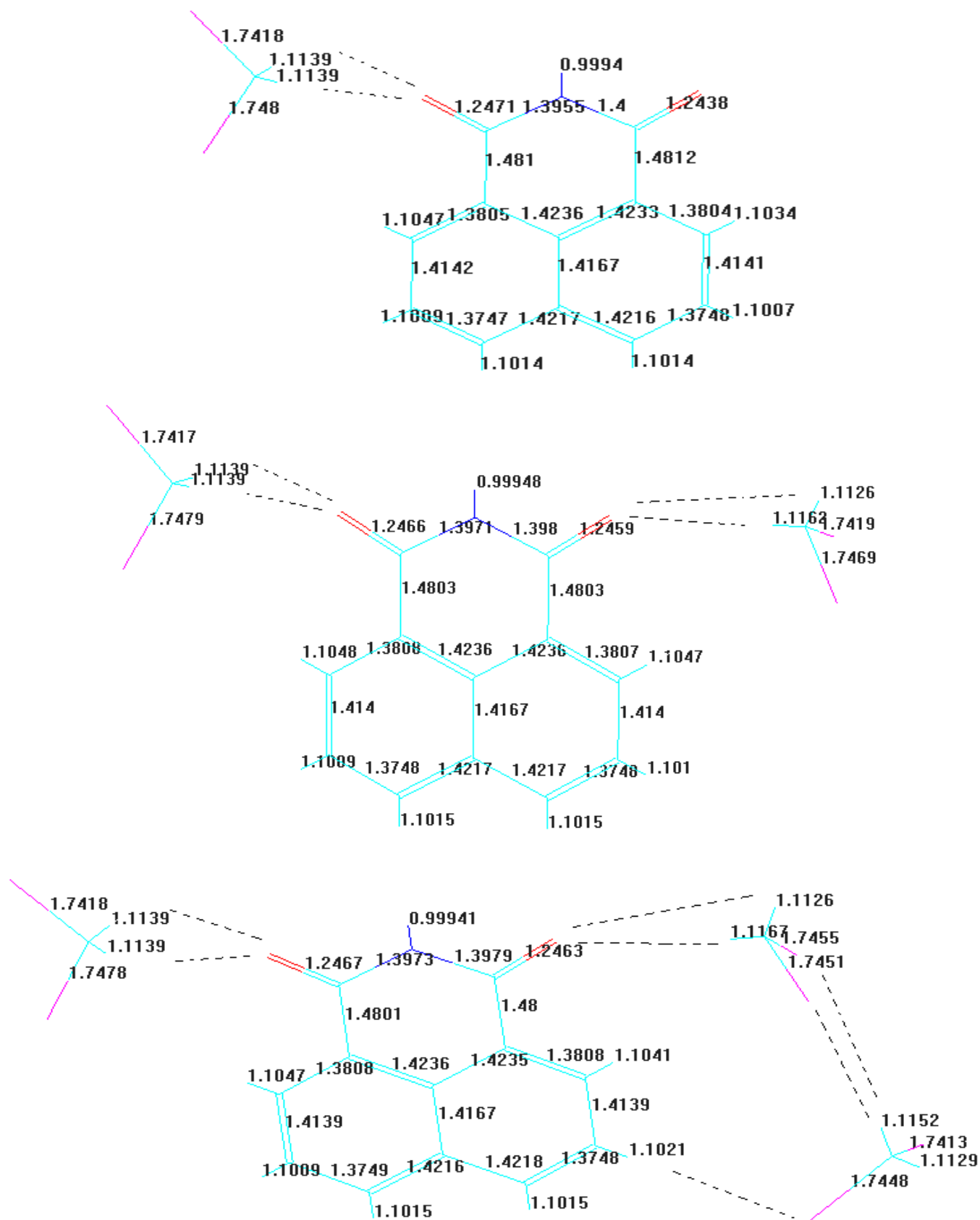


Figura 2. Distancias de enlace optimizada a nivel AM1 para el compuesto 1 en la fase líquida: DCM.

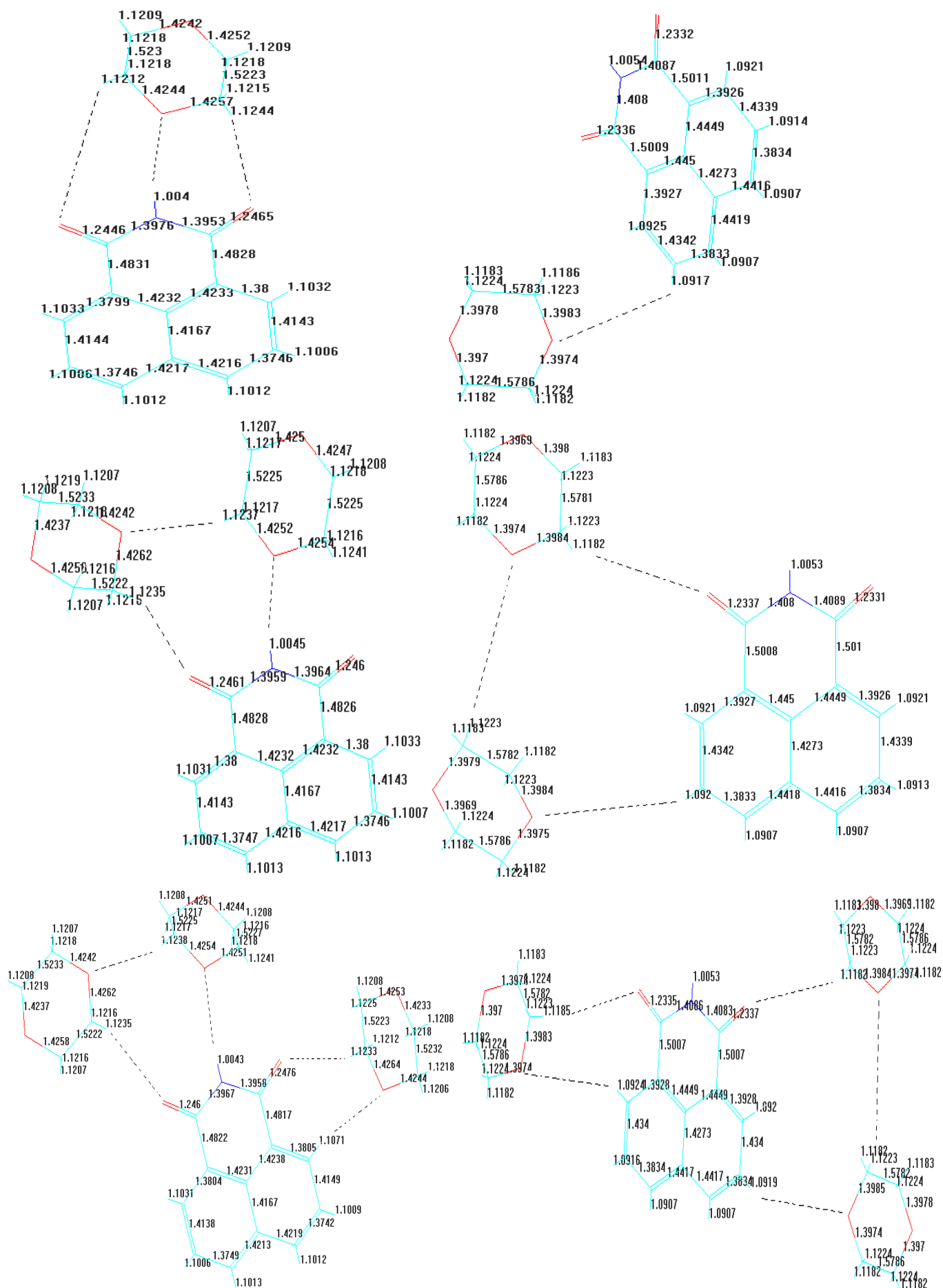


Figura 3. Distancias de enlace optimizada a nivel AM1 (parte izda.) y MDG (parte dcha.) para el compuesto 1 en la fase líquida: p-dioxano.

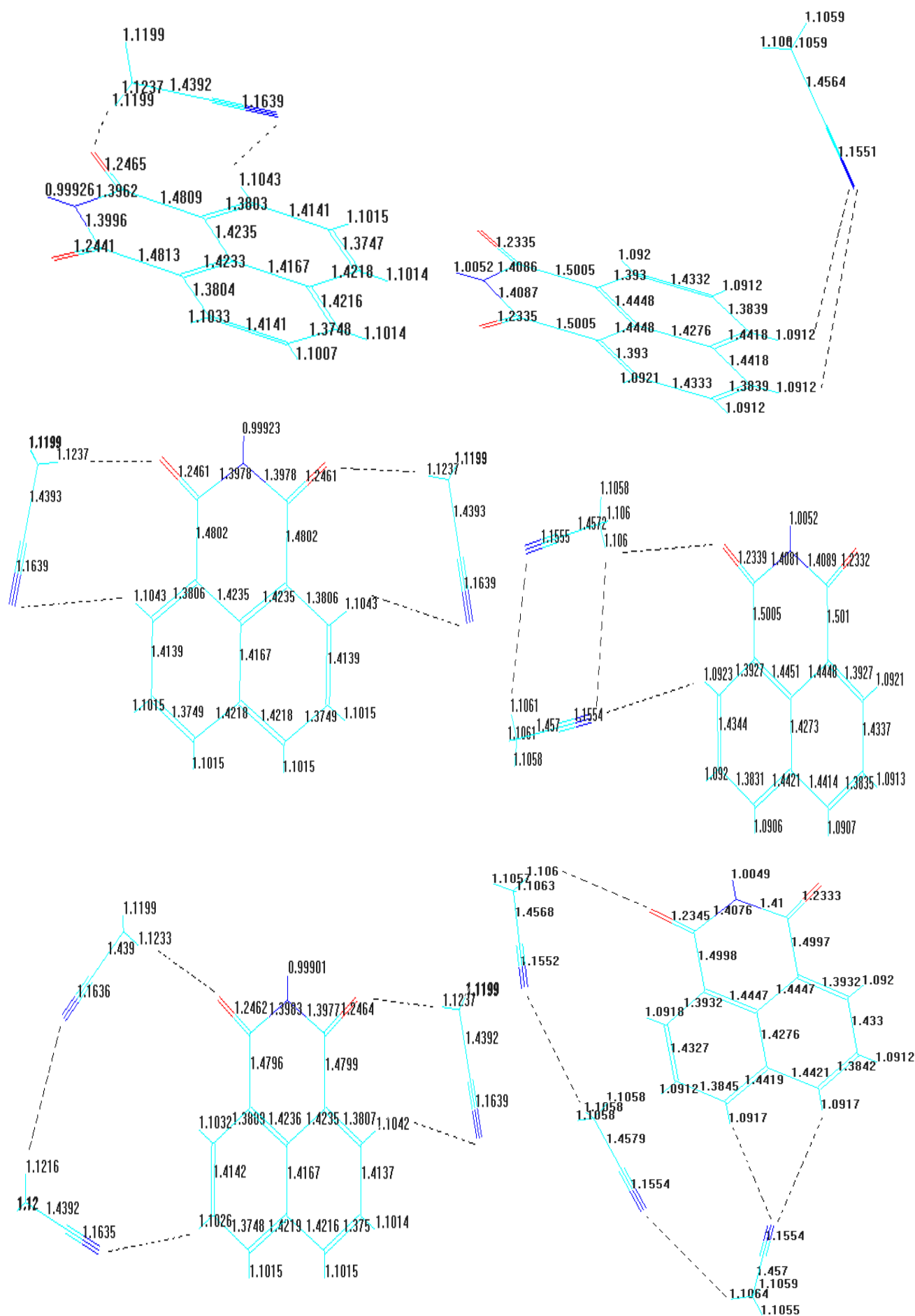


Figura 4. Distancias de enlace optimizada a nivel AM1 (parte izda.) y MDG (parte dcha.) para el compuesto 1 en la fase líquida: MeCN.

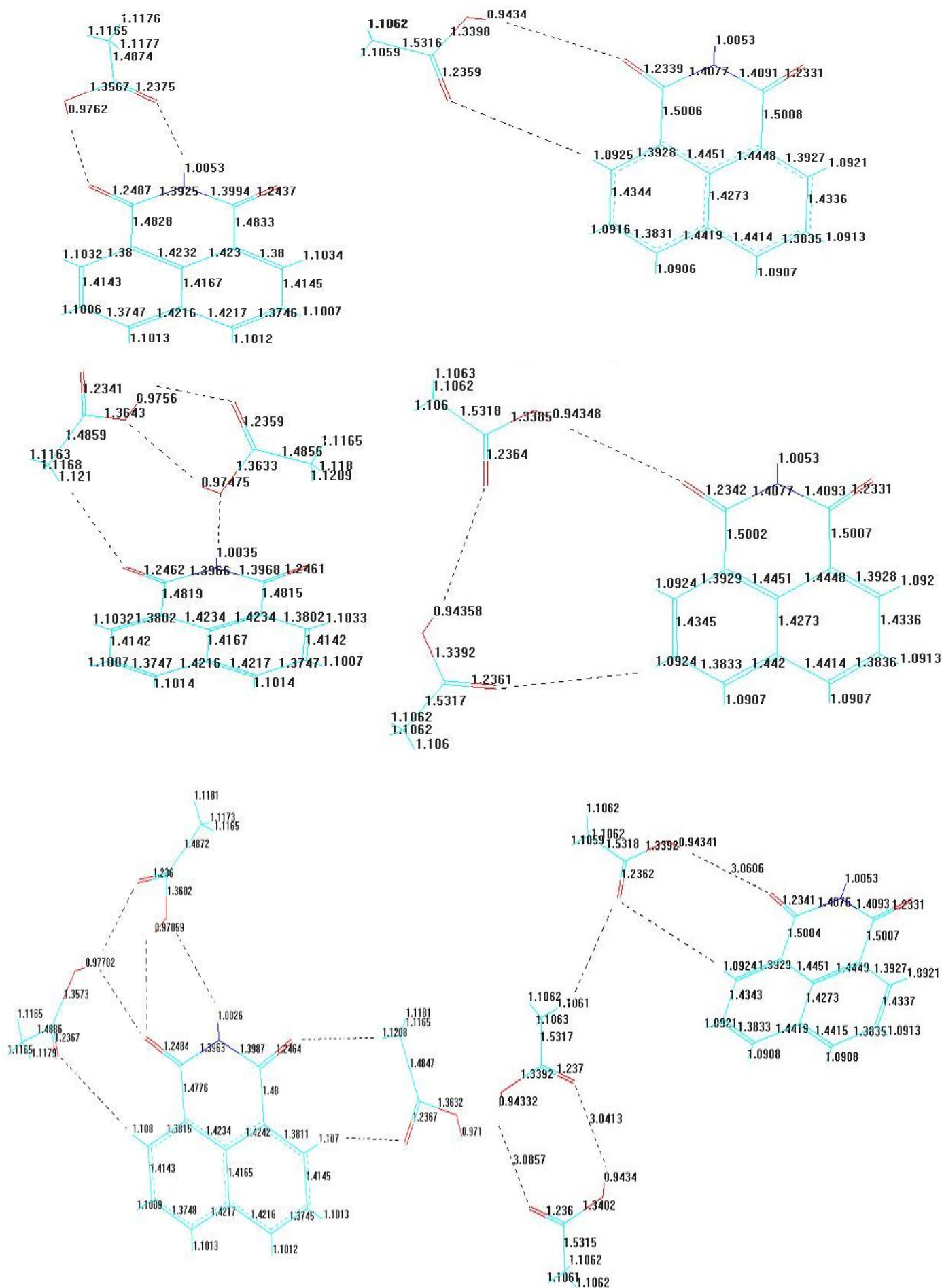


Figura 5. Distancias de enlace optimizada a nivel AM1 (parte izda.) y MDG (parte dcha.) para el compuesto 1 en las fases líquida: AcH.

Funciones Termodinámicas

En la **Figura 6** se presentan las gráficas comparativas de las funciones termodinámicas con los dos métodos (AM1 y MDG), para el tratamiento original aleatorio (TOA) y el tratamiento de cadenas de Markov (TCM), considerando las funciones termodinámicas con y sin la interacción solvente-solvente ($\pm E_{\text{asoc}}^{\text{solvente}}$), mediante la expresión $\Omega^{\text{asoc}} - \Omega_{\text{solv}}^{\text{asoc}}$. Se observa una convergencia a dilución infinita por extrapolación, cuyo límite debería corresponder con los cálculos realizados con el modelo continuo del solvente, que se detallarán más adelante. La situación del soluto con una sola molécula de solvente tiene la mayor energía de interacción como se observa en la **Figura 6** y es la que se considerará en la comparación con los datos experimentales.

Las diferencias entre las optimizaciones AM1 y MDG para las funciones termodinámicas energía interna y libre de Helmholtz ponen de manifiesto que las energías de asociación son más estables para AM1 que para MDG. Esto se debe a la diferente descripción de la interacción del N imídico con el medio, que ya vimos en las geometrías optimizadas de la sección anterior. La convergencia, usando la expresión $\Omega^{\text{asoc}} - \Omega_{\text{solv}}^{\text{asoc}}$, se mejora comparando el TCM con el TOA. De manera general podemos decir, observando las figuras, que TOA es muy sensible a la interacción solvente-solvente ($+E_{\text{asoc}}^{\text{solvente}}$) mientras que TCM prácticamente no lo es (para los solventes AcH y MeCN) o al menos lo es mínimamente respecto de la exclusión de dicha interacción ($-E_{\text{asoc}}^{\text{solvente}}$).

La entropía, indicada en la **Figura 6**, nos da una medida en J/K·mol, de la estabilidad estadística del espacio configuracional para los clústeres dados^[3]. Si observamos las diferencias entre el TOA y el TCM vemos que ésta da más estabilidad estadística en aquellos casos donde la aleatoria no da una tendencia asintótica clara (por ejemplo en el caso del p-dioxano). Aparte de la deficiencia incardinada a la optimización MDG con la fase líquida en DCM, AM1 da estabilidades comparables a MDG para el resto de las fases.

Por todas estas razones, para el resto de las moléculas se utilizará geometrías AM1 con un tratamiento de cadenas de Markov. En esta Tesis se consideró adecuado, desde el punto de vista de la precisión de las funciones termodinámicas y de la estabilidad estadística (dada por la convergencia antes mencionada), considerar hasta tres moléculas de solvente por molécula de soluto; sin embargo un mayor número de moléculas de solvente (dentro de las posibilidades computacionales), daría más consistencia al efecto del entorno molecular de una superestructura.

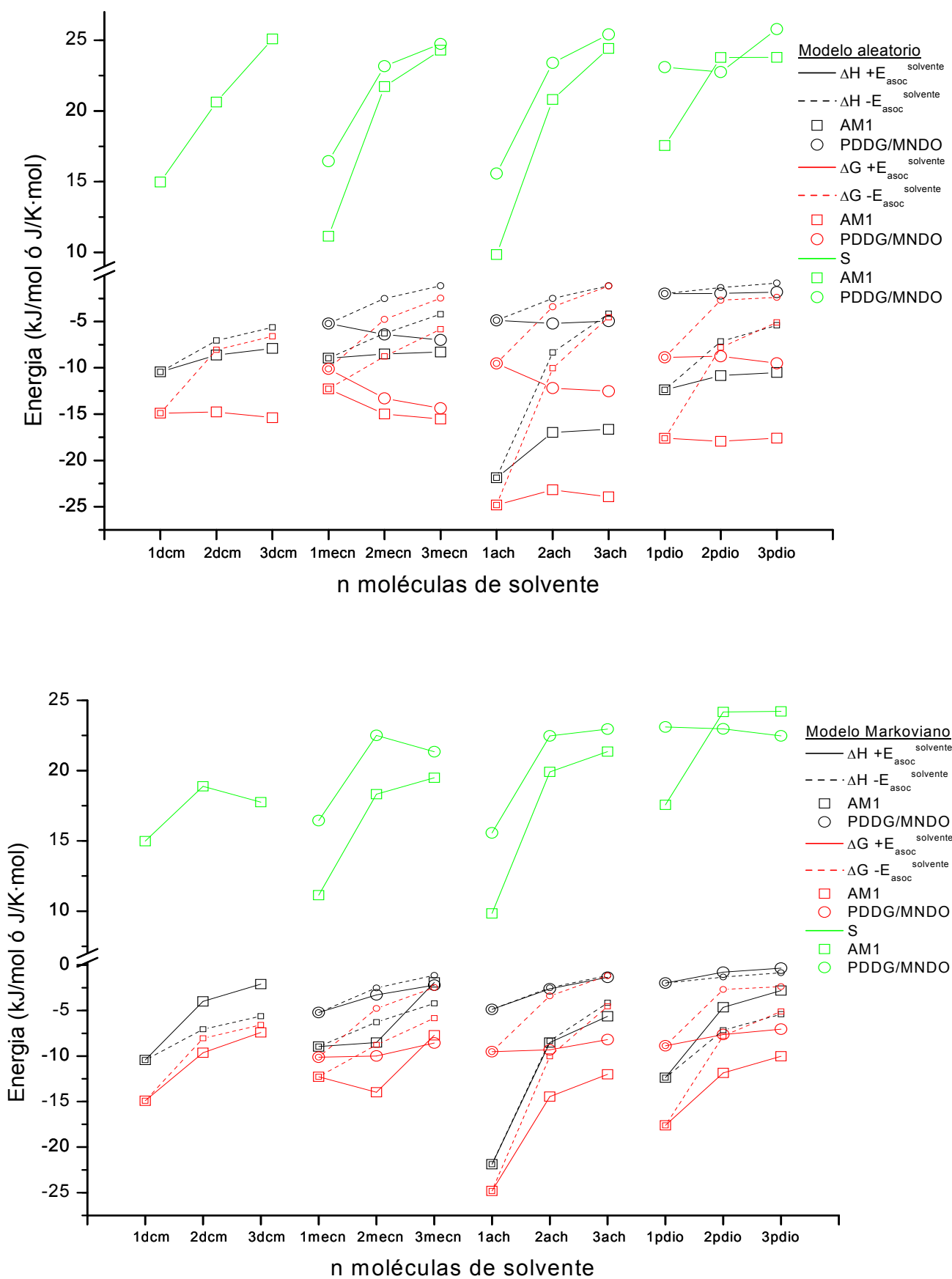


Figura 6. Entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (S) optimizada a nivel AM1 y MDG para el tratamiento aleatorio y de Markov del compuesto 1 en las fases líquidas, con y sin asociación del solvente de 1, 2 y 3 moléculas.

Propiedades Electrónicas

Se han realizado los cálculos con los métodos semiempíricos ZINDOS y CNDOL utilizando las geometrías de AM1 y MDG del mínimo más probable; obsérvese que solo en el medio DCM en esta última geometría no puede utilizarse por las justificaciones antes mencionadas^[1]. De ellas la mejor, AM1, es la que se ha usado a nivel TDDFT. Los resultados de propiedades electrónicas con el funcional B3LYP se han calculado con dos bases: una de calidad superior (cc-pVDZ) a otra (6-31G*). La razón de tal elección permitió observar la fiabilidad de las propiedades analizadas con la extensión de la base. Lo que interesa finalmente saber, de las dos geometrías propuestas, cuál es más precisa para su ulterior uso en el resto de los compuestos.

En la **Tabla 1** se muestran los resultados con ZINDOS y CNDOL, con las geometrías de AM1 y MDG. Se observa que para CNDOL en las fases p-dioxano, AcH y DCM, las transiciones en el UVA son muy sensibles al número de moléculas de solvente mostrando desplazamientos batocrómicos, y menores en MeCN. Este comportamiento se reproduce en ambas geometrías, aunque AM1 la da desplazamientos más al rojo. El hecho que los diferencia se basa en que las interacciones de par soluto-solvente para la geometría AM1 en las superestructuras se estabilizan más. Las transiciones verticales del UVC no presentan sensibilidad al número de moléculas de solvente indistintamente para ambas geometrías, que en CNDOL son batocrómicas respecto de las dadas por ZINDOS. El caso del AcH para la banda del UVA con geometría AM1 presenta un mayor desplazamiento al rojo. Ello es consecuencia de la sensibilidad de esta banda en CNDOL para el compuesto 1, que incluso para cálculos con métodos de la misma familia –en fase gas^[4]– da también resultados bastante diferentes.

Para ZINDOS, las transiciones en el UVA, de muy baja intensidad, están desplazados ~10-20 nm respecto al dato experimental, si bien en las del UVC (~230-240nm) las correspondencias con el dato experimental son aceptables. Estos datos concuerdan con el mismo cálculo en un derivado análogo con un sustituyente metilado en R₁^[5]. Este método no presenta diferencias apreciables tanto para las geometrías AM1 como las MDG indicando la fiabilidad en sus descripciones de propiedades espectroscópicas.

El uso de AM1 frente a MDG se basa en la diferente caracterización de las interacciones que ya vimos al discutir las distancias de enlace y al hecho diferencial del batocromismo de AM1 frente a MDG, comentado anteriormente. Por ello los cálculos TDDFT se basarán en las geometrías AM1, para el resto de las moléculas estudiadas.

En la misma tabla se muestran los resultados a nivel DFT con las dos bases consideradas (6-31G* y cc-pVDZ), observándose la similaridad de los valores de las transiciones electrónicas, frente a los datos experimentales. Debido al coste computacional con la base de mayor calidad (aproximadamente el doble de tiempo), se usará extensivamente la base 6-31G* para el resto de las moléculas estudiadas. Además otros cálculos^[6] con una base de calidad intermedia presentan resultados muy parecidos. En la **Tabla 1** se resumen las transiciones verticales con fuerzas de oscilador >0.01 mas próximas a las bandas de absorción experimental.

Tabla 1. Transiciones verticales calculadas y bandas de absorción UV-VIS del compuesto 1 para la fase gas y las fases solvatadas con n moléculas de disolvente.

n	CNDOL		ZINDOS		TDDFT(B3LYP)//AM1		Exp
	AM1	MDG	AM1	MDG	6-31G*	cc-pVDZ	
	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	
Gas	304 0.028	301 0.027	322 0.024	318 0.021	326 0.172	328 0.166	---
	297 0.054	296 0.048	312 0.463	306 0.450	219 0.396	221 0.416	
	237 0.485	237 0.460	239 0.639	237 0.692			
	205 0.129	206 0.141	216 0.714	215 0.564			
p-diox	332 0.086	325 0.079	321 0.020	324 0.022	326 0.197	328 0.191	330{343} 4.117 236{220} 4.560
	324 0.089	315 0.058	309 0.466	307 0.440	220 0.389	222 0.410	
	243 0.394	242 0.340	256 0.182	257 0.197			
	211 0.065	212 0.098	235 0.475	236 0.618			
	367 0.106	351 0.102	320 0.019	323 0.020	327 0.212	329 0.205	
	343 0.108	329 0.070	308 0.463	306 0.439	220 0.398	222 0.418	
	248 0.291	245 0.313	254 0.182	255 0.193			
	199 0.256	203 0.212	234 0.534	235 0.674			
	437 0.122	387 0.127	319 0.022	322 0.021	329 0.205	331 0.199	
	363 0.122	345 0.096	309 0.467	306 0.443	221 0.379	223 0.413	
	251 0.126	247 0.138	255 0.189	255 0.196			
	213 0.111	220 0.074	234 0.541	235 0.673			
AcH	321 0.079	319 0.070	321 0.020	324 0.024	328 0.194	329 0.187	340 4.053 248 3.333
	320 0.081	313 0.046	309 0.469	308 0.441	221 0.337	223 0.367	
	243 0.431	241 0.363	256 0.186	258 0.201			
	210 0.068	211 0.093	237 0.377	238 0.649			
	349 0.094	337 0.087	321 0.023	308 0.438	328 0.206	330 0.194	
	336 0.093	322 0.059	310 0.474	258 0.185	220 0.338	223 0.414	
	247 0.325	245 0.335	258 0.168	236 0.620			
	235 0.015	214 0.087	235 0.509				
	213 0.055						
	418 0.127	357 0.107	321 0.033	324 0.022	331 0.186	332 0.180	
	347 0.085	333 0.073	312 0.452	307 0.437	221 0.319	223 0.316	
	249 0.186	248 0.293	260 0.174	256 0.187			
	206 0.158	203 0.155		235 0.686			
DCM	318 0.072		311 0.473		329 0.176	331 0.171	332{342} 4.115 236 4.587
	313 0.055		259 0.178		221 0.305	223 0.354	
	240 0.421		237 0.427				
	210 0.100						
	338 0.098		312 0.478		331 0.175	333 0.169	
	327 0.064		260 0.164		222 0.197	224 0.424	
	243 0.365		235 0.539				
	211 0.127						
	360 0.120		311 0.480		332 0.172	334 0.166	
	246 0.315		258 0.173		222 0.304	224 0.413	
	216 0.102		235 0.589				
MeCN	317 0.072	318 0.075	322 0.027	325 0.022	328 0.171	330 0.165	331{343} 4.052 230{212} 4.612
	312 0.051	315 0.052	312 0.461	310 0.437	221 0.292	223 0.299	
	240 0.430	240 0.416	237 0.478	239 0.648			
	210 0.101	212 0.064	214 0.669	223 0.317			
	338 0.094	320 0.071	322 0.030	324 0.023	331 0.168	332 0.162	
	321 0.066	315 0.050	313 0.459	308 0.440	221 0.306	223 0.428	
	242 0.396	242 0.359	261 0.162	241 0.033			
	213 0.091	212 0.099	236 0.540	237 0.632			
	348 0.102	345 0.099	321 0.030	324 0.020	332 0.172	333 0.167	
	325 0.078	332 0.070	313 0.461	309 0.444	222 0.433	224 0.436	
	243 0.341	245 0.329	259 0.164	257 0.172			
	214 0.100	216 0.085	235 0.607	236 0.681			
		208 0.033					

entre llaves {} la banda sumergida o menos intensa.

Tabla 2. Distribuciones de cargas atómicas de Mulliken del grupo imídico ($q_{O_{izdo}}$, $q_{O_{dcho}}$ y q_N), y momentos dipolares (μ) para TDDFT (con 6-31G* y cc-pVDZ), ZINDOS y CNDOL del compuesto 1.

Fase		$q_{O_{izdo}}$	q_N	$q_{O_{dcho}}$	$\mu(D)$
<i>TDDFT(B3LYP)/6-31G*//AM1 \leftrightarrow TDDFT(B3LYP)/cc-pVDZ//AM1</i>					
Gas		-0.505 \leftrightarrow -0.220	-0.702 \leftrightarrow -0.093	-0.505/-0.220	4.4 \leftrightarrow 4.8
AcH	1	-0.497 \leftrightarrow -0.287	-0.725 \leftrightarrow -0.080	-0.536 \leftrightarrow -0.237	4.0 \leftrightarrow 3.8
	2	-0.516 \leftrightarrow -0.255	-0.727 \leftrightarrow -0.086	-0.510 \leftrightarrow -0.256	7.4 \leftrightarrow 7.2
	3	-0.516 \leftrightarrow -0.294	-0.717 \leftrightarrow -0.082	-0.545 \leftrightarrow -0.261	2.8 \leftrightarrow 2.7
MeCN	1	-0.518 \leftrightarrow -0.240	-0.702 \leftrightarrow -0.073	-0.503 \leftrightarrow -0.263	2.0 \leftrightarrow 1.9
	2	-0.516 \leftrightarrow -0.261	-0.702 \leftrightarrow -0.071	-0.516 \leftrightarrow -0.261	1.9 \leftrightarrow 2.0
	3	-0.518 \leftrightarrow -0.263	-0.702 \leftrightarrow -0.071	-0.523 \leftrightarrow -0.262	2.8 \leftrightarrow 2.9
pdiox	1	-0.507 \leftrightarrow -0.257	-0.727 \leftrightarrow -0.084	-0.513 \leftrightarrow -0.245	4.5 \leftrightarrow 4.3
	2	-0.507 \leftrightarrow -0.252	-0.727 \leftrightarrow -0.086	-0.509 \leftrightarrow -0.249	5.3 \leftrightarrow 5.1
	3	-0.516 \leftrightarrow -0.249	-0.725 \leftrightarrow -0.083	-0.506 \leftrightarrow -0.265	5.2 \leftrightarrow 4.9
DCM	1	-0.526 \leftrightarrow -0.239	-0.702 \leftrightarrow -0.073	-0.502 \leftrightarrow -0.266	5.6 \leftrightarrow 5.3
	2	-0.514 \leftrightarrow -0.263	-0.702 \leftrightarrow -0.072	-0.523 \leftrightarrow -0.258	4.1 \leftrightarrow 4.0
	3	-0.517 \leftrightarrow -0.264	-0.702 \leftrightarrow -0.071	-0.524 \leftrightarrow -0.262	2.9 \leftrightarrow 2.8
<i>ZINDOS//AM1 \leftrightarrow ZINDOS//MDG</i>					
Gas		-0.558 \leftrightarrow -0.545	-0.188 \leftrightarrow -0.214	-0.558 \leftrightarrow -0.545	6.8 \leftrightarrow 7.0
AcH	1	-0.560 \leftrightarrow -0.550	-0.191 \leftrightarrow -0.199	-0.560 \leftrightarrow -0.554	8.0 \leftrightarrow 4.3
	2	-0.575 \leftrightarrow -0.550	-0.189 \leftrightarrow -0.198	-0.566 \leftrightarrow -0.549	3.1 \leftrightarrow 6.5
	3	-0.566 \leftrightarrow -0.560	-0.189 \leftrightarrow -0.199	-0.582 \leftrightarrow -0.553	8.2 \leftrightarrow 7.6
MeCN	1	-0.573 \leftrightarrow -0.552	-0.187 \leftrightarrow -0.199	-0.558 \leftrightarrow -0.552	2.7 \leftrightarrow 5.5
	2	-0.573 \leftrightarrow -0.549	-0.187 \leftrightarrow -0.198	-0.573 \leftrightarrow -0.556	2.1 \leftrightarrow 6.9
	3	-0.575 \leftrightarrow -0.552	-0.187 \leftrightarrow -0.200	-0.575 \leftrightarrow -0.563	3.2 \leftrightarrow 3.0
pdiox	1	-0.559 \leftrightarrow -0.549	-0.190 \leftrightarrow -0.198	-0.564 \leftrightarrow -0.551	6.7 \leftrightarrow 6.9
	2	-0.564 \leftrightarrow -0.549	-0.189 \leftrightarrow -0.198	-0.562 \leftrightarrow -0.552	6.9 \leftrightarrow 7.0
	3	-0.569 \leftrightarrow -0.553	-0.190 \leftrightarrow -0.199	-0.565 \leftrightarrow -0.552	6.9 \leftrightarrow 7.0
DCM	1	-0.574 \leftrightarrow ---	-0.187 \leftrightarrow ---	-0.556 \leftrightarrow ---	7.4 \leftrightarrow ---
	2	-0.567 \leftrightarrow ---	-0.186 \leftrightarrow ---	-0.573 \leftrightarrow ---	5.4 \leftrightarrow ---
	3	-0.570 \leftrightarrow ---	-0.186 \leftrightarrow ---	-0.573 \leftrightarrow ---	3.9 \leftrightarrow ---
<i>CNDOL//AM1 \leftrightarrow CNDOL//MDG</i>					
gas		-1.016 \leftrightarrow -1.007	-0.663 \leftrightarrow -0.662	-1.016 \leftrightarrow -1.007	8.9 \leftrightarrow 9.1
AcH	1	-1.083 \leftrightarrow -1.046	-0.719 \leftrightarrow -0.699	-1.123 \leftrightarrow -1.081	5.5 \leftrightarrow 6.7
	2	-1.192 \leftrightarrow -1.074	-0.775 \leftrightarrow -0.723	-1.179 \leftrightarrow -1.120	13.9 \leftrightarrow 9.5
	3	-1.269 \leftrightarrow -1.143	-0.839 \leftrightarrow -0.738	-1.284 \leftrightarrow -1.092	3.1 \leftrightarrow 7.6
MeCN	1	-1.102 \leftrightarrow -1.042	-0.692 \leftrightarrow -0.690	-1.040 \leftrightarrow -1.043	4.4 \leftrightarrow 7.7
	2	-1.125 \leftrightarrow -1.040	-0.721 \leftrightarrow -0.697	-1.125 \leftrightarrow -1.089	0.9 \leftrightarrow 9.7
	3	-1.140 \leftrightarrow -1.076	-0.736 \leftrightarrow -0.726	-1.151 \leftrightarrow -1.126	3.0 \leftrightarrow 5.0
pdiox	1	-1.120 \leftrightarrow -1.050	-0.747 \leftrightarrow -0.705	-1.156 \leftrightarrow -1.099	8.9 \leftrightarrow 9.8
	2	-1.243 \leftrightarrow -1.083	-0.798 \leftrightarrow -0.735	-1.205 \leftrightarrow -1.155	10.0 \leftrightarrow 10.4
	3	-1.355 \leftrightarrow -1.194	-0.865 \leftrightarrow -0.777	-1.301 \leftrightarrow -1.172	11.2 \leftrightarrow 11.1
DCM	1	-1.130 \leftrightarrow ---	-0.695 \leftrightarrow ---	-1.039 \leftrightarrow ---	10.5 \leftrightarrow ---
	2	-1.135 \leftrightarrow ---	-0.725 \leftrightarrow ---	-1.151 \leftrightarrow ---	9.6 \leftrightarrow ---
	3	-1.168 \leftrightarrow ---	-0.742 \leftrightarrow ---	-1.164 \leftrightarrow ---	8.2 \leftrightarrow ---

En la **Tabla 2** se muestran las distribuciones de carga atómica de Mulliken para los métodos considerados y sus momentos dipolares. Como se observa las cargas dadas por ZINDOS difiere de CNDOL ($|q_{\text{CNDOL}}| < |q_{\text{ZINDOS}}|$) en aproximadamente $\frac{1}{2}e$, mostrándose mas constantes los valores en ZINDOS. Por otro lado CNDOL muestra mas variabilidad en las cargas consideradas cuando aumenta el numero de moléculas de solvente en el entorno, de tal manera que se cumple que $|q_{\text{MDG}}| < |q_{\text{AM1}}|$.

Las q_N^{CNDOL} presentan diferencias del orden de 0.1e, para 3AcH y 3pdiox, que son muy distintas a las de TDDFT(B3LYP)/6-31G**/AM1, aunque para el resto de las superestructuras las diferencia absolutas están entre 0.01-0.07e. Esto muestra la sensibilidad al tamaño del sistema de los métodos semiempíricos frente a TDDFT para la misma geometría. El uso TDDFT(B3LYP)/cc-pVDZ//AM1 para esta misma carga atómica la reduce a la décima parte y la q_O se reduce aproximadamente a la mitad; lo que hace que el dipolo C=O sea menor en cc-pVDZ que en 6-31G*. Por todo ello para el resto de las moléculas en estudio se consideraran exclusivamente las distribuciones de carga atómica con TDDFT(B3LYP)/6-31G**/AM1.

Por otro lado los momentos dipolares, **Tabla 2**, muestran que los métodos TDDFT son poco influidas por el cambio de base, de hecho las diferencias no superan los 0.3D, mayores con 6-31G* que con cc-pVDZ (excepciones para la fase gas y con 2 moléculas de MeCN). Este hecho es consecuencia de la menor distribución de carga atómica de una base frente a la otra, descrita más arriba. Los valores en p-dioxano en los tres entornos moleculares considerados (1, 2 o 3) presentan márgenes estrechos, al tomar su promedio, cercanos a la fase gas.

Los momentos dipolares con los métodos semiempíricos se muestran muy sensibles a las geometrías utilizadas (AM1 y MDG), siendo mayor en CNDOL que en ZINDOS. Observar el caso con 2 moléculas de MeCN, donde a la diferencia de ~5D de ZINDOS se hace mayor (~9D) en CNDOL, con un valor de μ de 0.9D para la situación AM1. Sólo la fase gas y en p-dioxano se muestran mas estables al considerar su promedio con la variación del numero de moléculas (ZINDOS > CNDOL) y próximos entre sí.

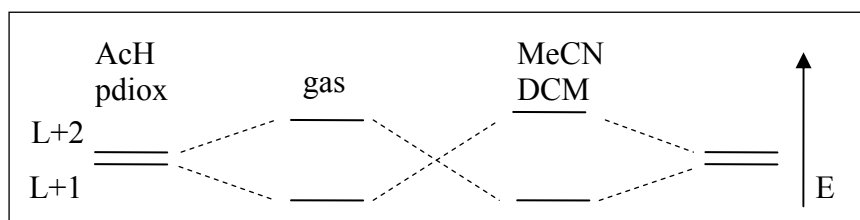
Los siguientes resultados se refieren al estudio del tipo de orbitales y composiciones de las transiciones electrónicas verticales implicadas en la **Tabla 1** considerando TDDFT(B3LYP)/6-31G**/AM1, que se muestran menos sensibles a geometría frente a los semiempíricos considerados y a mas bajo coste computacional frente a la base de más calidad (cc-pVDZ). En la **Figura 7** puede observarse la comparación entre la fase gas y la interacción con una sola molécula de solvente pues ya se vio es la que tiene la mayor energía de interacción.

Se optimizó con simetría C_{2v} solo en fase gas; en esta fase se describen la naturaleza de simetría de los orbitales y su producto directo para la de las transiciones verticales. En general, la simetría C_{2v} de la fase gas y el ordenamiento de los orbitales se correlacionan bien con las otras fases en disolución. DCM y MeCN son los solventes que mas estabilizan las energías orbitales. El grado de simetría relacionada con las longitudes de enlace es indicativo de la deslocalización orbital y de esa manera una asimetría conduce a orbitales fuertemente localizados.

En la **Figura 7** puede considerarse orbital espurio H-2 en DCM y MeCN, cuya contribución está presente en las dos transiciones verticales del UVC (ambas transiciones verticales con las mismas componentes orbitales), y posee tres planos nodales π . El comportamiento orbital encontrado relaciona los orbitales L+1 y

L+2 en DCM y MeCN que invierten sus naturalezas respecto a la fase gas, AcH y p-dioxano. En estos dos últimos solventes se tiene cuasidegeneración, mientras que DCM y MeCN se asocian a los orbitales espurios.

El **Esquema 1** representa este comportamiento.



Esquema 1. Inversión orbital por efecto del solvente.

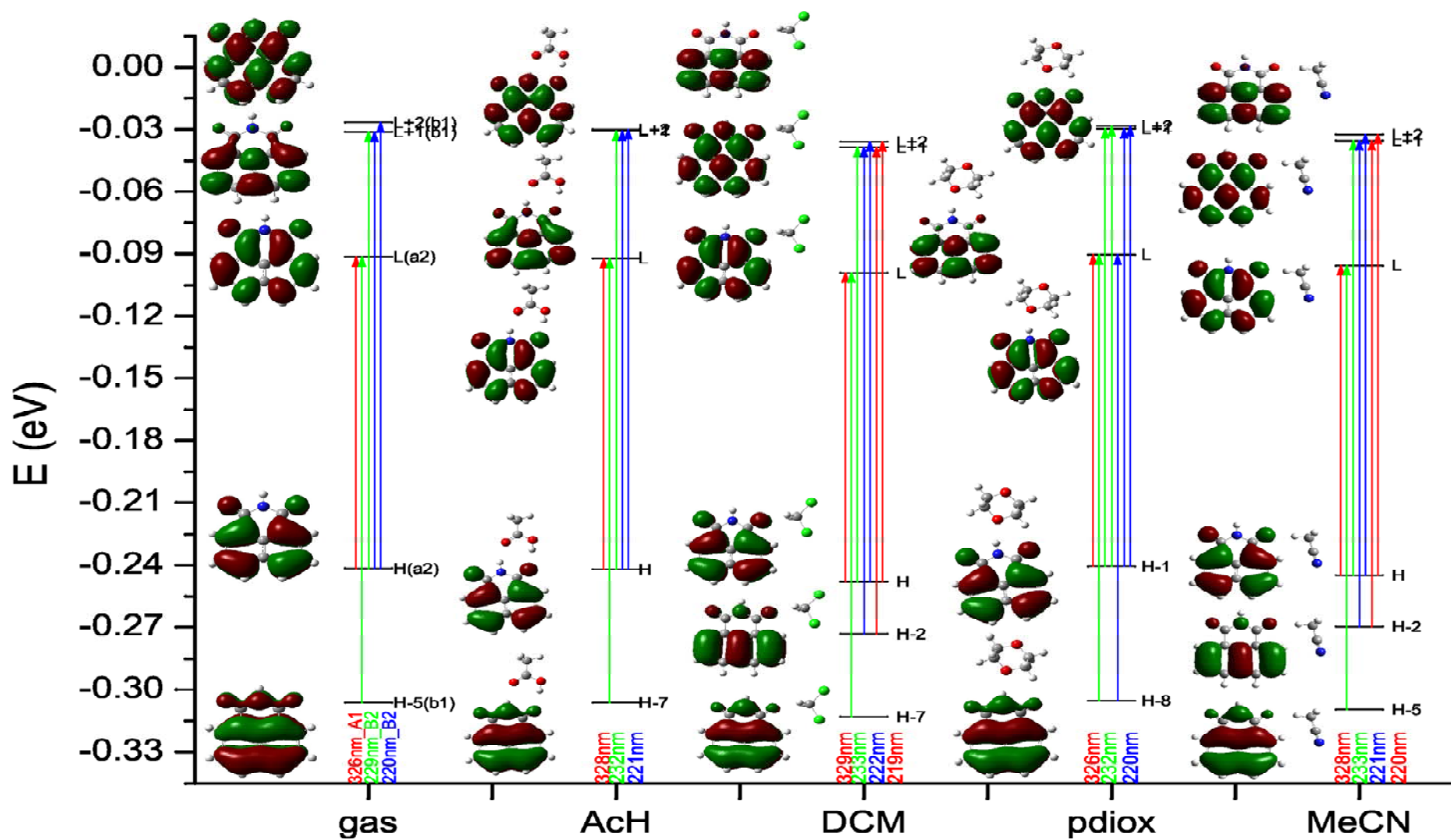


Figura 7. Orbitales frontera, energías y composiciones orbitales (ver texto) de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 1.

Seguidamente se dan los resultados obtenidos para los cálculos considerando el solvente como continuo. Para obtener cálculos de estados excitados de equilibrio respecto del proceso de polarización del campo de reacción del solvente y la densidad electrónica del soluto, se optimizaron las geometrías a nivel B3LYP/6-31G* mediante cavidades determinadas de manera autoconsistente a partir de superficies de isodensidad (SCIPCM). No se obtuvo convergencia dentro del número de ciclos estándar de optimización. La posibilidad de cavidades mas sofisticadas es plausible pero no se consideró y queda como perspectiva futura. Por tanto todos los resultados obtenidos son de no equilibrio SCIPCM. En la **Tabla 3**, se muestran las transiciones verticales con el modelo de continuo comparadas con los datos en superestructura. En la **Tabla 4**, se indica las energías de interacción y efecto del solvente. En la **Tabla 5**, se comparan ambos modelos para las distribuciones de carga atómica de Mulliken.

Tabla 3. Transiciones verticales calculados por los modelos de superestructura con tres moléculas de solvente (ver Tabla 1) y de continuo (ver texto) y bandas de absorción UV-VIS del compuesto 1 en las fases solvatadas.

Fase líquida	Superestructura (+3)	Continuo	Experimental	
	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm)	log ϵ
p-dioxano	329 0.205	328 0.176	330 {343}	4.117
	221 0.379	220 0.412	236 {220}	4.560
AcH	331 0.186	329 0.178	340	4.053
	221 0.319	221 0.405	248	3.333
DCM	332 0.172	329 0.178	332 {342}	4.115
	222 0.304	221 0.403	236	4.587
MeCN	332 0.172	330 0.179	331 {343}	4.052
	222 0.433	221 0.401	230 {212}	4.612

entre llaves {} la banda sumergida o menos intensa.

Tabla 4. Energías de interacción (E_{int}) y efecto del solvente ($|E_{\text{int}} - E_{\text{gas}}|$) en los modelos de superestructura y de continuo.

Fase líquida	E_{int} (au)		Efecto Solvente (kcal/mol)	
	Superestructura(+3)	Continuo	Superestructura(+3)	Continuo
p-dioxano	(1) -666.758999	-666.752261	(1) 7.545979	3.318145
	(2) -666.764608		(2) 11.065929	
	(3) -666.770134		(3) 14.533522	
AcH	(1) -666.76829	-666.75642	(1) 13.376163	5.927981
	(2) -666.775662		(2) 18.002705	
	(3) -666.778123		(3) 19.54649	
DCM	(1) -666.751424	-666.75727	(1) 2.792706	5.927981
	(2) -666.757591		(2) 6.662952	
	(3) -666.760186		(3) 8.29112	
MeCN	(1) -666.754264	-666.758859	(1) 4.575121	7.458561
	(2) -666.761364		(2) 9.030386	
	(3) -666.768901		(3) 13.759587	

Las transiciones verticales solo difieren en 1-3nm hipsocrómicamente respecto de los datos con el modelo de la superestructura considerando 3 moléculas de solvente. Aunque tampoco las diferencias con 1 o 2

moléculas son muy grandes. Las variaciones de los efectos de solvatación entre los dos modelos considerados, **Tabla 4**, están subestimadas en AcH y p-dioxano respecto a los solventes polares como DCM y MeCN. Esto es consecuente con la mala descripción de las interacciones específicas del solvente en los métodos de continuo. Por otro lado con el aumento de las moléculas de solvente en el modelo de superestructura, las interacciones crecen rápidamente lo cual constituye su defecto al sobrevalorarlas. Este es otro de los compromisos por los que se elige una molécula de solvente para la descripción de la interacción soluto-solvente independientemente del anteriormente considerado para las funciones termodinámicas.

Tabla 5. Distribuciones de carga atómica de Mulliken del grupo imídico ($q_{O_{izdo}}$, $q_{O_{dcho}}$, q_N) y momentos dipolares (μ) para los modelos de superestructura con tres moléculas de solvente y de continuo del compuesto 1.

<i>TDDFT(B3LYP)/6-31G*//AMI</i>				
Superestructura (+3) ↔ Continuo				
fase	$q_{O_{izdo}}$	q_N	$q_{O_{dcho}}$	$\mu(D)$
AcH	-0.516 ↔ -0.541	-0.717 ↔ -0.717	-0.545 ↔ -0.541	2.8 ↔ 6.0
MeCN	-0.518 ↔ -0.550	-0.702 ↔ -0.721	-0.523 ↔ -0.550	2.8 ↔ 6.3
pdiox	-0.516 ↔ -0.525	-0.725 ↔ -0.710	-0.506 ↔ -0.525	5.2 ↔ 5.5
DCM	-0.517 ↔ -0.544	-0.702 ↔ -0.718	-0.524 ↔ -0.544	2.9 ↔ 6.1

De las distribuciones de carga atómica de Mulliken, **Tabla 5**, son destacables las de los oxígenos, pues como es de esperar son simétricas con el modelo de continuo y asimétricas en la superestructura, en general menores éstas que aquellas, debido a las interacciones discretas y específicas de los solventes. Sin embargo, los momentos dipolares difieren bastante salvo para el p-dioxano como consecuencia de la distribución geométrica de las moléculas en un solvente con momento dipolar cero.

Debido a las deficiencias mostradas para el cálculo en el modelo de continuo, se opta por no utilizarlo para el resto de las moléculas. Como perspectiva futura sería útil intentar cálculos de equilibrio, optimizando la estructura con el continuo del disolvente de manera más sofisticada a la intentado aquí.

6.2 COMPUESTO 1T

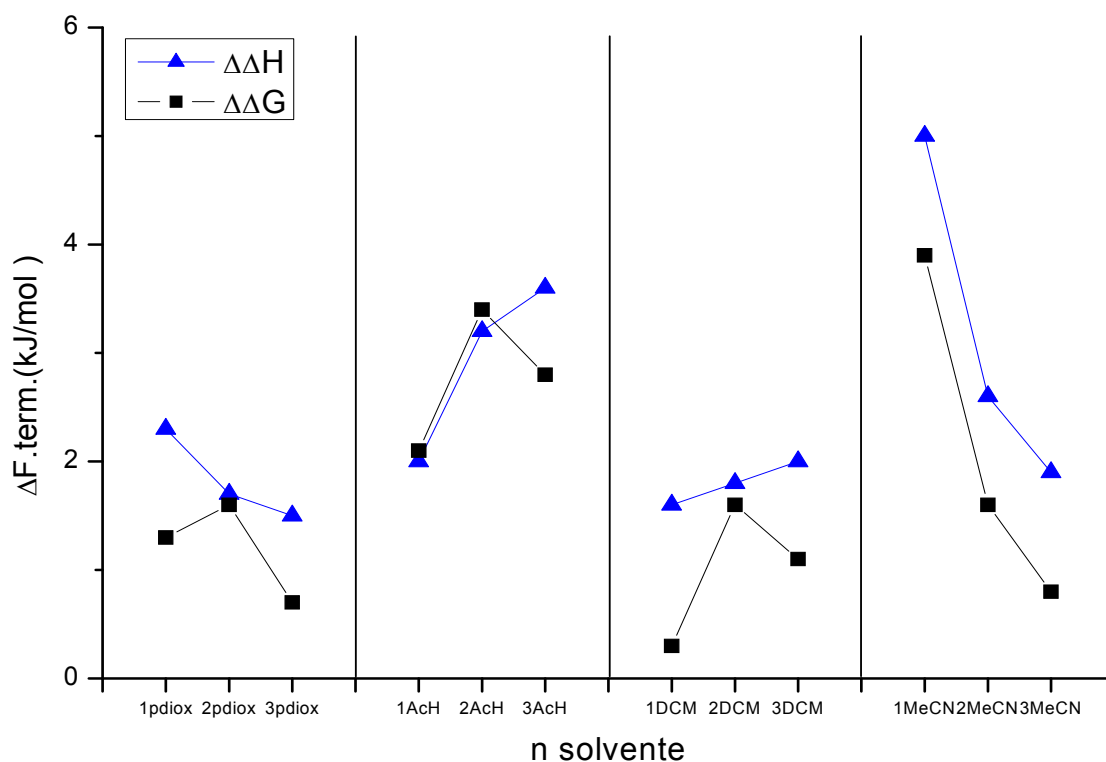
En las **Tabla 6**, se presentan los resultados de las funciones termodinámicas de asociación con n moléculas de solvente, comparadas entre el compuesto de referencia 1 y su tautómero.

En general, se observa la mayor estabilidad (ΔG) del tautómero (1T) frente a su forma normal (1). Las mayores diferencias las presentan las interacciones que involucran al solvente MeCN, y en general siguen la correlación: MeCN > AcH > p-dioxano > DCM. Si se observan las ΔH presentan menos variabilidad, lo que lleva a la conclusión de que los factores entrópicos son muy importantes en p-dioxano, DCM y AcH. Es interesante el comportamiento de estos tres solventes con dos moléculas, donde las diferencias entre 1 y 1T para ΔG y ΔH son muy próximas haciendo que los efectos entrópicos tengan menos importancia, que son justamente las situaciones en las que las moléculas están simétricamente distribuidas en torno a los dos carbonilos de la imida.

Tabla 6. Funciones termodinámicas de asociación calculadas (kJ/mol, 298K) con n moléculas de solvente para el compuesto 1 y su tautómero.

F. term		p-dioxano			AcH			DCM			MeCN		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ΔH	1	-12.4	-10.8	-10.5	-21.9	-17.0	-16.6	-10.4	-8.6	-7.9	-9.0	-8.5	-8.3
	1T	-14.7	-12.5	-12.0	-23.9	-20.2	-20.2	-12.0	-10.4	-9.9	-14.0	-11.1	-10.2
ΔG	1	-17.6	-17.9	-17.6	-24.8	-23.2	-23.9	-14.9	-14.8	-15.4	-12.3	-15.0	-15.5
	1T	-18.9	-19.5	-18.3	-26.9	-26.6	-26.7	-15.2	-16.4	-16.5	-16.2	-16.6	-16.3

† los valores en la siguiente gráfica siguen la ecuación: $\Delta F.term. = F.term.(1) - F.term.(1T)$



Los resultados de las propiedades electrónicas, comparativamente con su especie normal (compuesto 1), se dan a continuación: en la **Tabla 7**, para las transiciones verticales y en la **Tabla 8** para las de cargas atómicas del grupo imido y los momentos dipolares.

Tabla 7. Transiciones verticales calculadas (6-31G* and cc-pVDZ) y bandas de absorción UV-VIS del compuesto 1 y su tautómero para las fases gas y en disolución.

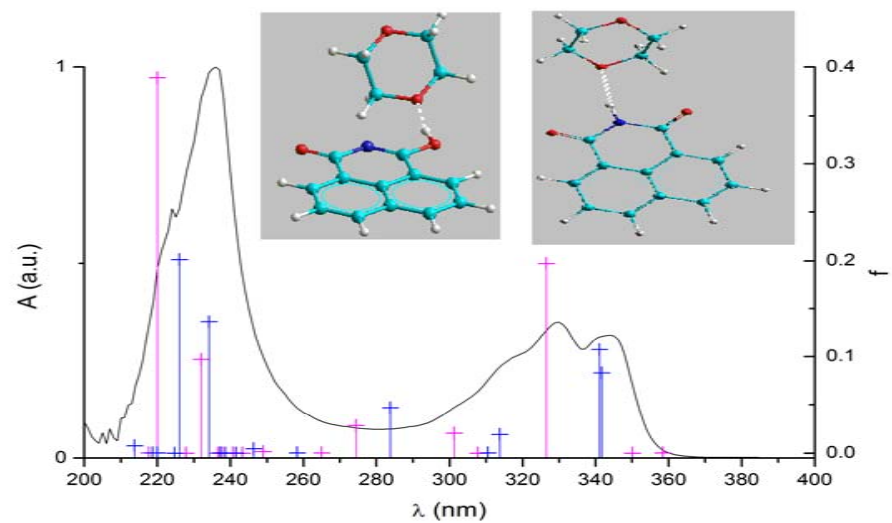
Fase	n	1		1T		Exp	
		6-31G*		cc-pVDZ			
		λ (nm)	f	λ (nm)	f	λ (nm)	log ϵ
gas		326	0.172	328	0.166	342	0.175
		219	0.396	221	0.416	226	0.200
p-diox	1	326	0.197	328	0.191	341	0.107
		220	0.389	222	0.410	226	0.201
	2	327	0.212	329	0.205	343	0.184
		220	0.398	222	0.418	226	0.196
	3	329	0.205	331	0.199	344	0.178
		221	0.379	223	0.413	227	0.197
AcH	1	328	0.194	329	0.187	341	0.196
		221	0.337	223	0.367	226	0.206
	2	328	0.206	330	0.194	342	0.207
		220	0.338	223	0.414	225	0.106
	3	331	0.186	332	0.180	343	0.157
		221	0.319	223	0.316	226	0.179
DCM	1	329	0.176	331	0.171	344	0.203
		221	0.305	223	0.354	226	0.193
	2	331	0.175	333	0.169	346	0.201
		222	0.197	224	0.424	227	0.174
	3	332	0.172	334	0.166	348	0.219
		222	0.304	224	0.413	227	0.162
MeCN	1	328	0.171	330	0.165	342	0.198
		221	0.292	223	0.299	226	0.195
	2	331	0.168	332	0.162	344	0.195
		221	0.306	223	0.428	226	0.170
	3	332	0.172	333	0.167	346	0.215
		222	0.433	224	0.436	226	0.126

entre llaves {} la banda sumergida o menos intensa.

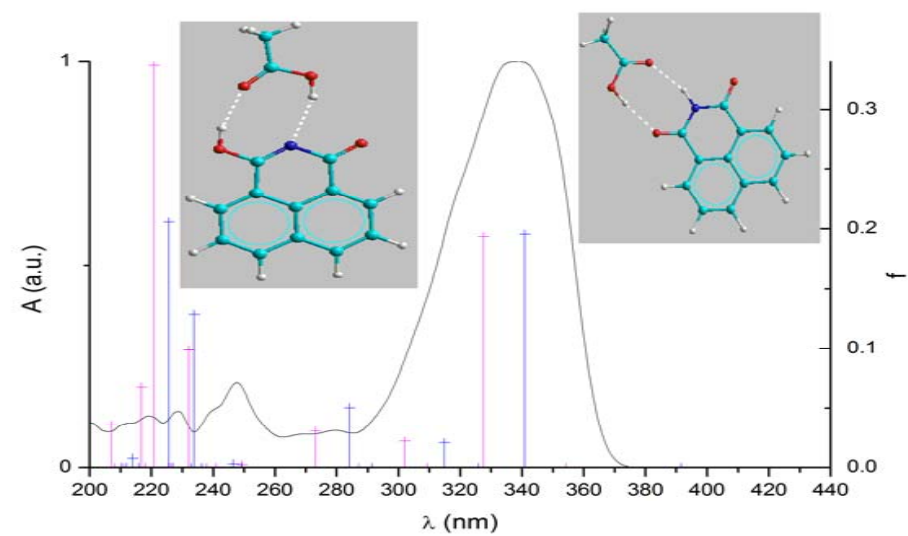
La longitud de onda experimental mayor es correctamente predicha si se considera el cálculo con el tautómero, mientras que la forma normal (compuesto 1) describe mejor el máximo que se encuentra a menor longitud de onda. Es significativo que ambas formas dan correctamente la banda en el UVC, demostrando la fiabilidad de las estructuras calculadas. Por otro lado el uso de la base de mayor calidad en el tautómero no condiciona la mejor descripción en las bandas fundamentales de absorción, como también se vio para el compuesto 1. Del mismo modo la variación con el número de moléculas de solvente no muestra una modificación apreciable en la banda del UVC y sí un ligero desplazamiento al rojo para la del UVA.

La **Figura 8** muestra las bandas de absorción del compuesto 1 en cada solvente, y todas las transiciones verticales calculadas para él y su tautómero 1T. Es destacable el buen acuerdo entre los datos experimentales de las bandas de absorción y las transiciones verticales calculadas. Sin embargo el solvente AcH establece un ensanchamiento de la banda con un único máximo a 340nm, que correspondería a la forma tautomérica 1T, lo que hace se sumerja el máximo al azul (forma normal)^[7].

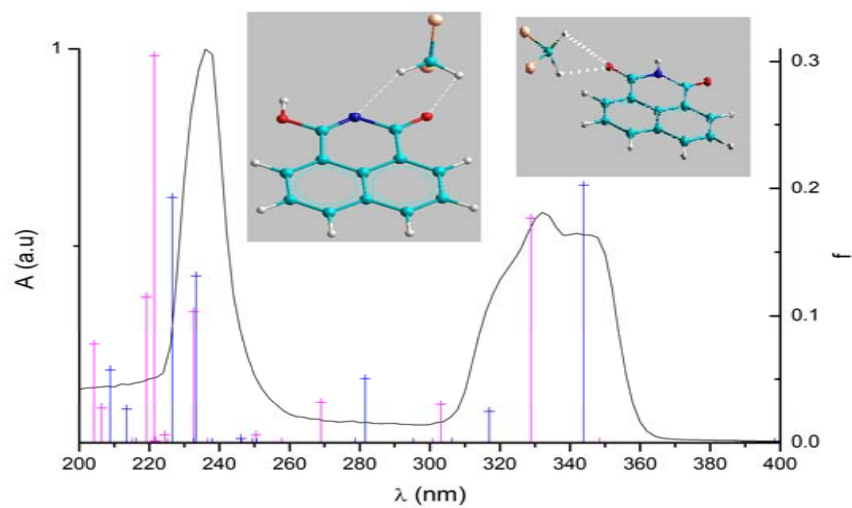
p-dioxano



AcH



DCM



MeCN

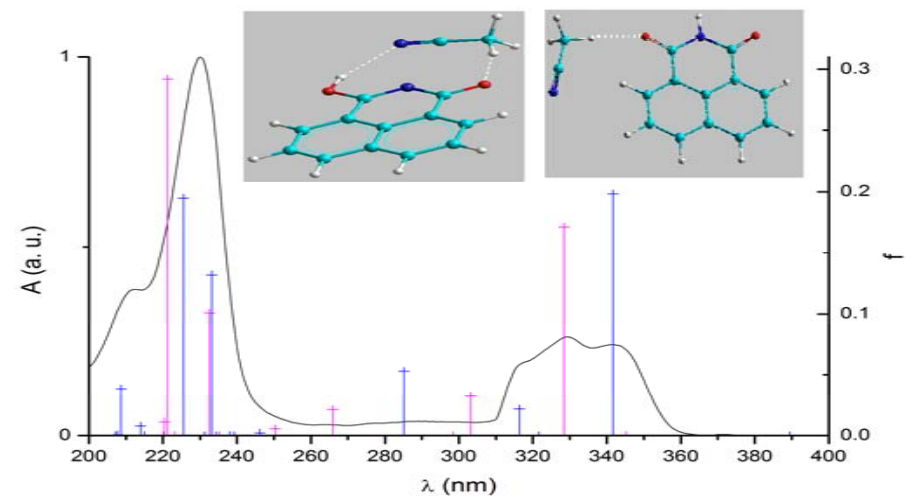


Figura 8. Bandas fundamentales de absorción y transiciones verticales calculadas para el compuesto 1 y su tautómero 1T.

Tabla 8. Distribuciones de carga atómica de Mulliken y momentos dipolares (μ) del compuesto 1 y su tautómero 1T.

fase		$q_{O_{izdo}}^*$	q_N	$q_{O_{dcho}}$	$\mu(D)$
<i>1 ↔ 1T</i>					
gas		-0.505 ↔ -0.608	-0.702 ↔ -0.556	-0.505 ↔ -0.480	4.4 ↔ 5.4
AcH	1	-0.497 ↔ -0.627	-0.725 ↔ -0.580	-0.536 ↔ -0.497	4.0 ↔ 4.0
	2	-0.516 ↔ -0.623	-0.727 ↔ -0.580	-0.510 ↔ -0.508	7.4 ↔ 4.7
	3	-0.516 ↔ -0.599	-0.717 ↔ -0.570	-0.545 ↔ -0.517	2.8 ↔ 5.4
MeCN	1	-0.518 ↔ -0.615	-0.702 ↔ -0.556	-0.503 ↔ -0.498	2.1 ↔ 5.1
	2	-0.516 ↔ -0.612	-0.702 ↔ -0.561	-0.516 ↔ -0.509	1.9 ↔ 2.1
	3	-0.518 ↔ -0.609	-0.702 ↔ -0.564	-0.523 ↔ -0.518	2.8 ↔ 5.8
pdiox	1	-0.507 ↔ -0.627	-0.727 ↔ -0.567	-0.513 ↔ -0.487	4.5 ↔ 5.0
	2	-0.507 ↔ -0.626	-0.727 ↔ -0.569	-0.509 ↔ -0.488	5.3 ↔ 5.1
	3	-0.516 ↔ -0.182	-0.725 ↔ -0.569	-0.506 ↔ -0.488	5.2 ↔ 5.5
DCM	1	-0.526 ↔ -0.623	-0.702 ↔ -0.575	-0.502 ↔ -0.529	5.6 ↔ 8.6
	2	-0.514 ↔ -0.604	-0.702 ↔ -0.572	-0.523 ↔ -0.497	4.1 ↔ 8.1
	3	-0.517 ↔ -0.603	-0.702 ↔ -0.568	-0.524 ↔ -0.502	2.9 ↔ 8.6

* oxígeno que tiene la tautomería.

Los resultados de cargas atómicas de Mulliken presentadas en la **Tabla 8**, tienen diferencias que por un lado dan mayor carga para el oxígeno ($\Delta q_{O_{dcho}/izdo} \sim 0.1e$) y por otro menor al nitrógeno ($\Delta q_N > -0.2e$), que son los que experimentan la tautomería. Estos resultados concuerdan con las medidas XPS de energías de ligadura para esos entornos atómicos vistos en el capítulo de Resultados Experimentales para N_{1s} ^[6].

En todos los solventes considerados los momentos dipolares de 1T son mayores que los de la forma normal (1). Los valores de q_O para el compuesto 1 en fase gas son parecidos al de los solventes AcH y p-dioxano mientras que los de 1T son próximos a MeCN y DCM que son más polares y tienen mejor solvatación para las formas polares^[7].

Finalmente en la **Figura 9**, se indican los resultados del análisis del tipo de orbitales y sus composiciones en las transiciones electrónicas verticales (**Tabla 7**). Podemos observar que la forma tautomérica posee orbitales correlacionables con el compuesto 1, ver **Figura 7**, que se deslocalizan hacia el N imídico o hacia la forma alcohólica del tautómero, consecuencia como se dijo en la sección anterior de la asimetría en los enlaces involucrados. Se considera espurio el orbital (H-1) en p-dioxano que es el único que involucra al solvente y con participación del par libre del oxígeno carbonílico, en la transición vertical de 341nm. Además el orbital H-2 en DCM, se correlaciona con el espurio en el compuesto 1.

Para cualquier solvente y la fase gas no hay inversión de los orbitales $\{(L+1), (L+2)\}$ correspondiendo a la situación del compuesto 1 en fase gas del **Esquema 1**. La diferencia de energía entre dichos orbitales es la mayor de todos los compuestos teóricos considerados con sustituyente $R_2=-H$ (compuestos 1, 14, 12 y 13).

La transición vertical de más baja energía ($\sim 340nm$) tiene la misma contribución que la que aparece en el compuesto 1 en $\sim 330nm$: $H \rightarrow L$ (con excepción de 1T en p-dioxano, que se ha considerado espuria la contribución H-1). Se observa que la pérdida de simetría –debido a la modificación en los enlaces en la forma tautomérica– hace que la deslocalización en el nitrógeno imídico tenga consecuencias en la diferente estabilización de los orbitales implicados y dar esa diferencia vibrónica observada en el espectro de absorción experimental.

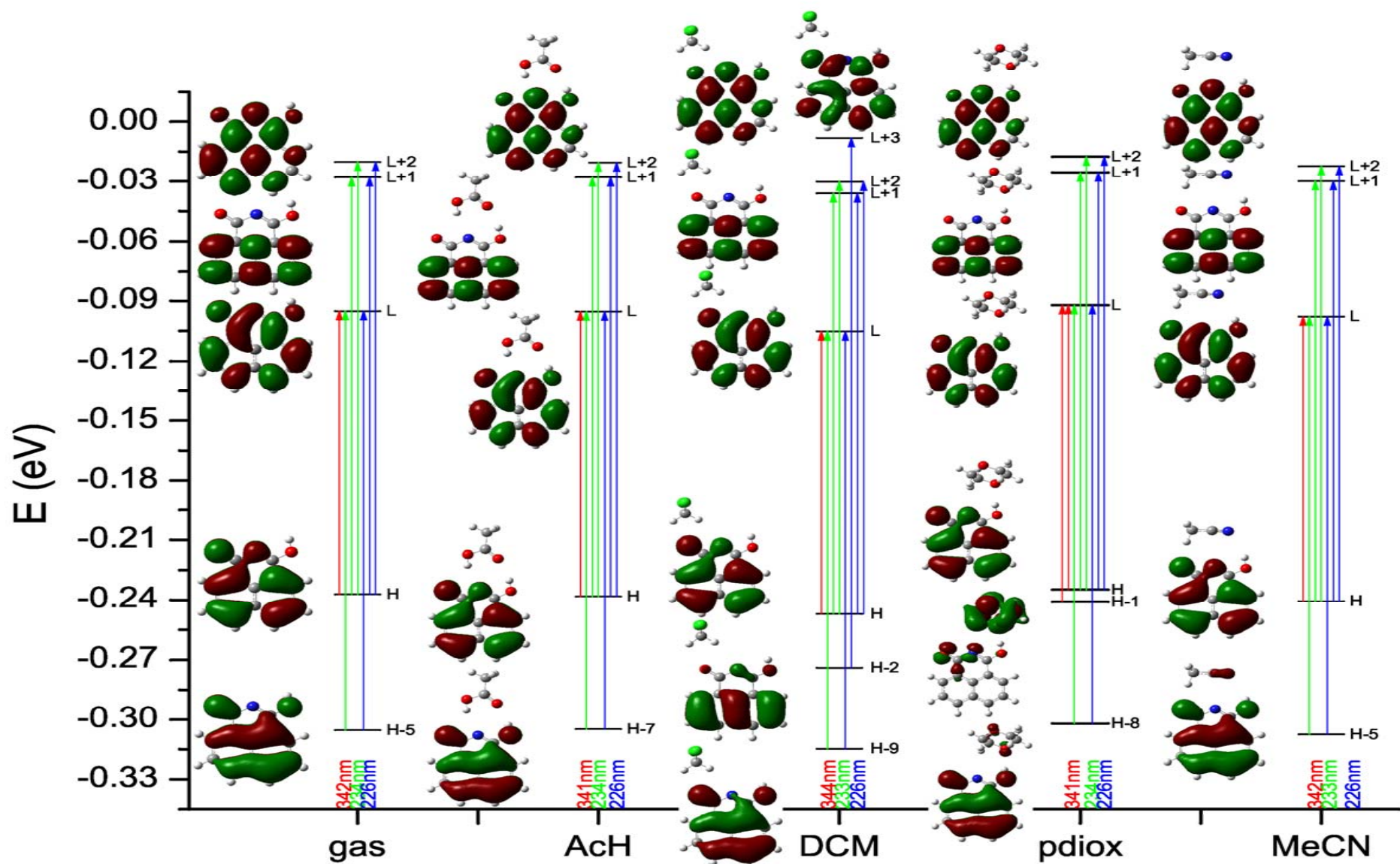


Figura 9. Orbitales frontera, energías y composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y en disolución del compuesto 1T.

6.3 COMPUESTOS 14, 12 y 13

Estos compuestos solo se estudiaron teóricamente como extrapolaciones hipotéticas a los compuestos sin R₂. En la **Tabla 9**, se muestra la escasa variación de las funciones termodinámicas con la sustitución en R₁. Sin embargo cuando se comparan con las del compuesto 1, **Tabla 6**, DCM y MeCN no varían mucho con el aumento del número de moléculas de solvente, y AcH y p-dioxano lo hacen con diferencias muy marcadas, menos estables que el compuesto 1, siguiendo el orden: AcH > p-dioxano y 1>2~3 con el n° de moléculas de solvente.

Tabla 9. Funciones termodinámicas, en kJ/mol a 298K, para los compuestos 14, 12 y 13.

		p-dioxano			AcH			DCM			MeCN		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ΔH	14	-9.6	-4.0	-2.3	-14.5	-7.2	-6.7	-10.1	-3.8	-1.9	-8.8	-3.6	-2.0
	12	-10.1	-4.2	-2.3	-14.0	-9.3	-5.3	-11.2	-3.6	-1.7	-8.8	-3.8	-1.9
	13	-9.2	-4.1	-2.7	-14.0	-9.3	-5.3	-10.6	-3.5	-1.6	-8.9	-3.1	-3.1
ΔG	14	-15.5	-11.4	-9.0	-19.2	-13.5	-13.3	-15.0	-10.0	-8.1	13.6	-9.7	-7.4
	12	-16.7	-11.3	-8.3	-19.5	-15.7	-11.6	-16.6	-10.0	-8.5	-14.4	-10.1	-8.7
	13	-15.8	-11.1	-9.3	-19.5	-15.7	-11.6	-16.3	-10.0	-7.8	-13.9	-9.8	-9.8

Las transiciones verticales calculadas se dan en la **Tabla 10**, en ellos se observa el corrimiento al rojo de las transiciones como consecuencia natural de la pérdida de resonancia tautomérica y por tanto la falta de estructura vibracional en dicha banda.

Tabla 10. Transiciones verticales para del compuesto 1 y sus derivados con R₁ ≠-H.

Fase	n	1	14	12	13
		λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f	λ (nm) f
Gas		326 0.172	328 0.191	328 0.205	328 0.203
		219 0.396	221 0.398	222 0.378	222 0.351
p-diox	1	326 0.197	329 0.185	330 0.196	330 0.197
		220 0.389	222 0.389	222 0.358	222 0.385
	2	327 0.212	330 0.179	331 0.188	329 0.099
		220 0.398	222 0.427	222 0.376	222 0.377
	3	329 0.205	331 0.178	331 0.190	329 0.188
		221 0.379	223 0.468	223 0.373	222 0.376
AcH	1	328 0.194	329 0.204	331 0.202	330 0.215
		221 0.337	222 0.277	223 0.276	223 0.274
	2	328 0.206	331 0.201	333 0.201	332 0.127
		220 0.338	223 0.154	223 0.341	223 0.313
	3	331 0.186	333 0.206	334 0.210	334 0.136
		221 0.319	223 0.308	224 0.201	223 0.316
DCM	1	329 0.176	330 0.189	331 0.204	331 0.202
		221 0.305	222 0.357	223 0.332	223 0.302
	2	331 0.175	332 0.203	333 0.180	333 0.156
		222 0.197	223 0.364	223 0.348	223 0.255
	3	332 0.172	334 0.197	335 0.210	334 0.210
		222 0.304	224 0.266	224 0.251	224 0.225
MeCN	1	328 0.171	330 0.187	331 0.202	331 0.198
		221 0.292	222 0.354	222 0.286	223 0.330
	2	331 0.168	333 0.177	333 0.197	333 0.194
		221 0.306	223 0.385	223 0.280	223 0.352
	3	332 0.172	334 0.196	335 0.207	335 0.198
		222 0.433	224 0.118	223 0.237	223 0.329

En la **Tabla 11** se observa como las distribuciones de carga para q_N tienen menos carga negativa que el compuesto 1, consecuencia de la sustitución en dicho átomo por R_1 . Sin embargo, la carga sobre los oxígenos carboxílicos son mayores que los del compuesto 1 tal que siguen la tendencia: $13 \sim 12 > 14$.

Tabla 11. Distribuciones de carga atómica de Mulliken y momentos dipolares (μ) para de la molécula 1 y sus derivados con $R_1 \neq H$.

Fase		$q_{O_{izdo}}$	q_N	$q_{O_{dcho}}$	$\mu(D)$
<i>1 ↔ 14</i>					
<i>13 ↔ 12</i>					
Gas		-0.505 ↔ -0.516	-0.702 ↔ -0.548	-0.505 ↔ -0.516	4.4 ↔ 4.1
		-0.520 ↔ -0.520	-0.539 ↔ -0.542	-0.521 ↔ -0.520	3.9 ↔ 3.5
AcH	1	-0.497 ↔ -0.510	-0.725 ↔ -0.542	-0.536 ↔ -0.541	4.0 ↔ 4.6
		-0.546 ↔ -0.547	-0.533 ↔ -0.542	-0.515 ↔ -0.519	4.4 ↔ 2.5
	2	-0.516 ↔ -0.512	-0.727 ↔ -0.541	-0.510 ↔ -0.547	7.4 ↔ 3.6
		-0.545 ↔ -0.547	-0.533 ↔ -0.542	-0.542 ↔ -0.546	3.1 ↔ 1.5
	3	-0.516 ↔ -0.554	-0.717 ↔ -0.540	-0.545 ↔ -0.543	2.8 ↔ 3.4
		-0.545 ↔ -0.544	-0.530 ↔ -0.537	-0.560 ↔ -0.562	3.2 ↔ 1.2
MeCN	1	-0.518 ↔ -0.529	-0.702 ↔ -0.548	-0.503 ↔ -0.514	2.1 ↔ 1.6
		-0.533 ↔ -0.531	-0.539 ↔ -0.541	-0.519 ↔ -0.518	1.6 ↔ 2.5
	2	-0.516 ↔ -0.527	-0.702 ↔ -0.548	-0.516 ↔ -0.527	1.9 ↔ 2.6
		-0.531 ↔ -0.531	-0.539 ↔ -0.541	-0.531 ↔ -0.529	2.9 ↔ 3.1
	3	-0.518 ↔ -0.526	-0.702 ↔ -0.546	-0.523 ↔ -0.533	2.8 ↔ 3.6
		-0.534 ↔ -0.530	-0.539 ↔ -0.539	-0.532 ↔ -0.539	3.3 ↔ 3.8
pdiox	1	-0.507 ↔ -0.519	-0.727 ↔ -0.548	-0.513 ↔ -0.516	4.5 ↔ 4.0
		-0.520 ↔ -0.520	-0.539 ↔ -0.542	-0.523 ↔ -0.523	3.8 ↔ 3.4
	2	-0.507 ↔ -0.519	-0.727 ↔ -0.547	-0.509 ↔ -0.519	5.3 ↔ 4.0
		-0.519 ↔ -0.523	-0.539 ↔ -0.542	-0.522 ↔ -0.523	3.9 ↔ 3.4
	3	-0.516 ↔ -0.519	-0.725 ↔ -0.548	-0.506 ↔ -0.519	5.2 ↔ 4.6
		-0.519 ↔ -0.523	-0.539 ↔ -0.541	-0.524 ↔ -0.522	4.0 ↔ 3.4
DCM	1	-0.526 ↔ -0.529	-0.702 ↔ -0.548	-0.502 ↔ -0.512	5.6 ↔ 3.7
		-0.517 ↔ -0.517	-0.540 ↔ -0.542	-0.540 ↔ -0.540	4.7 ↔ 4.2
	2	-0.514 ↔ -0.523	-0.702 ↔ -0.545	-0.523 ↔ -0.530	4.1 ↔ 5.5
		-0.530 ↔ -0.530	-0.539 ↔ -0.541	-0.537 ↔ -0.537	3.1 ↔ 3.0
	3	-0.517 ↔ -0.522	-0.702 ↔ -0.545	-0.524 ↔ -0.539	2.9 ↔ 4.2
		-0.533 ↔ -0.533	-0.536 ↔ -0.538	-0.534 ↔ -0.533	5.5 ↔ 5.2

Por otro lado y comparando las diferencias numéricas de los momentos dipolares con el compuesto 1, en la **Tabla 8**, podemos establecer arbitrariamente un margen mínimo de variación en $\sim \pm 2D$ que permite correlacionar las diferencias: a) la fase gas y las solvatadas MeCN, p-dioxano y DCM (solo 14) dan esta mínima variación respecto del compuesto 1, b) AcH con dos moléculas de solvente muestran gran variación ($\sim 4D$ para 14 y 13 y $\sim 6D$ para 12) mientras que en DCM con tres (para 13 y 12) son ligeramente mayores al margen considerado. Estas diferencias permiten ver la influencia por la incorporación del R_1 en un entorno solvatante. Esta misma estrategia será útil cuando la incorporación sea del R_2 .

Finalmente se presentan, de la **Figura 10** a la **Figura 12**, los orbitales y sus composiciones en las transiciones verticales involucradas para los compuestos 14, 13 y 14.

Este compuesto tiene como sustituyente un grupo etilo que aunque conserva la simetría Cs no se ha considerado. Sigue observándose bastante analogía con la naturaleza orbital del compuesto 1 pero hay densidades localizadas debido a la influencia del enlace con el sustituyente R₁.

Las similitudes encontradas en la naturaleza de los orbitales, ver Apéndice, son:

- La inversión de los orbitales $\{(L+1), (L+2)\}$ que con respecto al compuesto 1 se comporta como DCM y MeCN. Ver **Esquema 2**.
- Aparece una serie orbital ($n_O-\sigma_N$), solo presente en fase solvatada.
- Aparece otra serie orbital ($\pi_3+\pi_O-n_N$).
- Aunque puede considerarse espurio el orbital (H-3) en fase gas –que tiene la misma densidad que el orbital $\pi_3+\pi_O-n_N$, pero con un plano nodal π menos– se nombrará ($\pi_2+\pi_O-n_N$), por futura conveniencia.

Los orbitales ($n_O-\sigma_N$) y ($\pi_3+\pi_O-n_N$) en DCM, p-dioxano y MeCN se encuentran –en pares próximos en energía– en las contribuciones de las transiciones verticales de 222nm y 233-234nm respectivamente. En fase gas la única contribución en la transición vertical de 221-222nm (que no forma un doblete) es del orbital ($n_O-\sigma_N$), mientras que en AcH es del ($\pi_3+\pi_O-n_N$). Por otro lado es de resaltar, para la transición fundamental (de más baja energía), que la influencia del sustituyente R₁ en las contribuciones orbitales es nula, aún cuando la simetría del compuesto 1 (C_{2v}) se rompa.

13 vs 12

Es más pertinente discutir estas dos estructuras juntas ya que la única diferencia es el ángulo diedro de enlace al pasar de la forma acíclica (-NMe₂, 13) a la cíclica (-N(CH₂)₄, 12).

Aparece un orbital espurio: {(H-10)} 13|DCM que sólo implica al solvente.

En general todos los orbitales se correlacionan con los del compuesto 1 involucrando densidades localizadas debido a la influencia del R₁.

En cuanto a la naturaleza orbital se puede decirse:

- $\{(L+1), (L+2)\}$ para los compuestos 13 y 12 se comportan como 14 (invierten los orbitales respecto de la referencia 1 en DCM y MeCN) mostrándose en el **Esquema 2**.
- La serie orbital para el compuesto 12 es ($n_O-\sigma_N$) en las fases solvatadas DCM y p-dioxano. Tiene contribuciones exclusivamente en las transiciones verticales de ~235nm.
- La serie ($\pi_2+imida-R_1$) se da en los compuestos 12 y 13, ver **Figura 11**.
- La serie ($\pi_3+imida$) en ambos compuestos, y de la misma manera que para el compuesto 14, dan contribuciones idénticas a la transición vertical de más baja energía (~330nm).
- Otra serie ($\pi_3+\pi_O-n_N$) tiene contribuciones exclusivamente en las transiciones verticales de ~220nm.
- También como en el caso del compuesto 14 en fase gas la naturaleza del orbital (H-4) en ambos compuestos tratados es $\pi_2+\pi_O-n_N$.

1:	AcH pdiox	gas	MeCN DCM	
1T:		Todas las fases		
14: 13:			DCM pdiox MeCN	gas AcH
12:			DCM pdiox MeCN AcH	gas
L+2				
L+1				

↑
E

Esquema 2. Inversión orbital por efecto del solvente en comparación para los compuestos con $R_2=-H$.

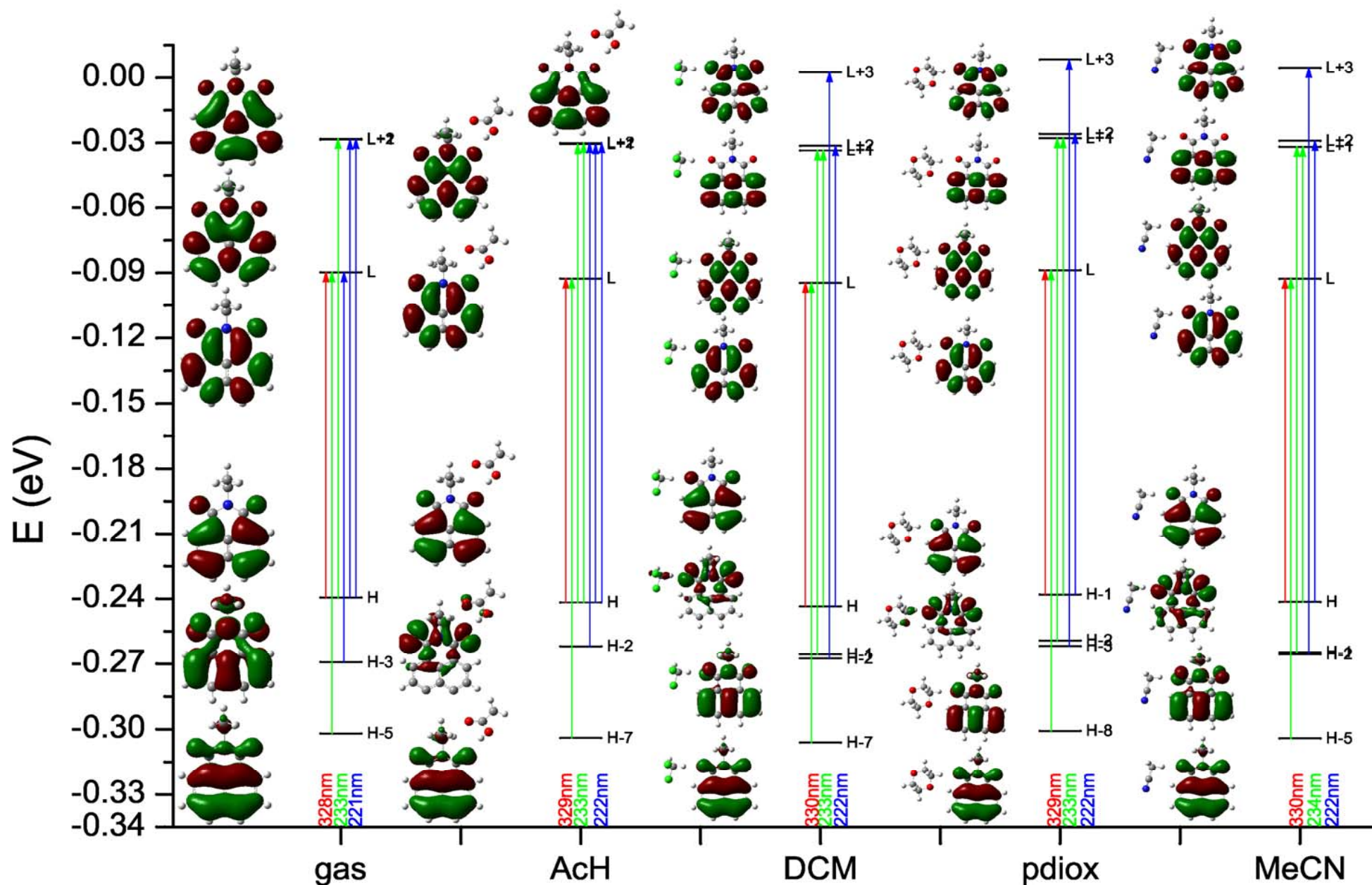


Figura 10. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para las fases gas y solvatadas consideradas en el compuesto 14.

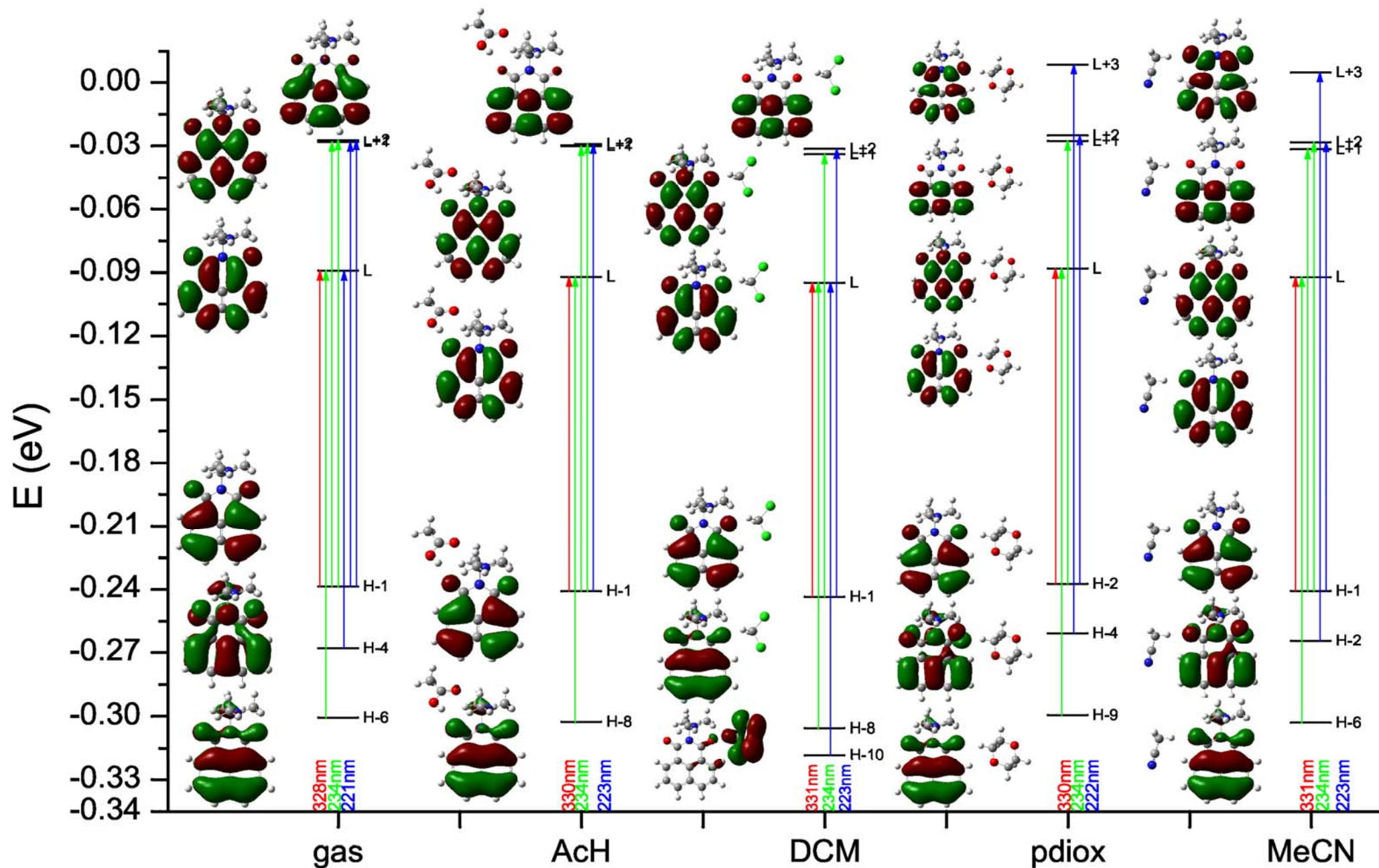


Figura 11. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y solvatadas consideradas en el compuesto 13.

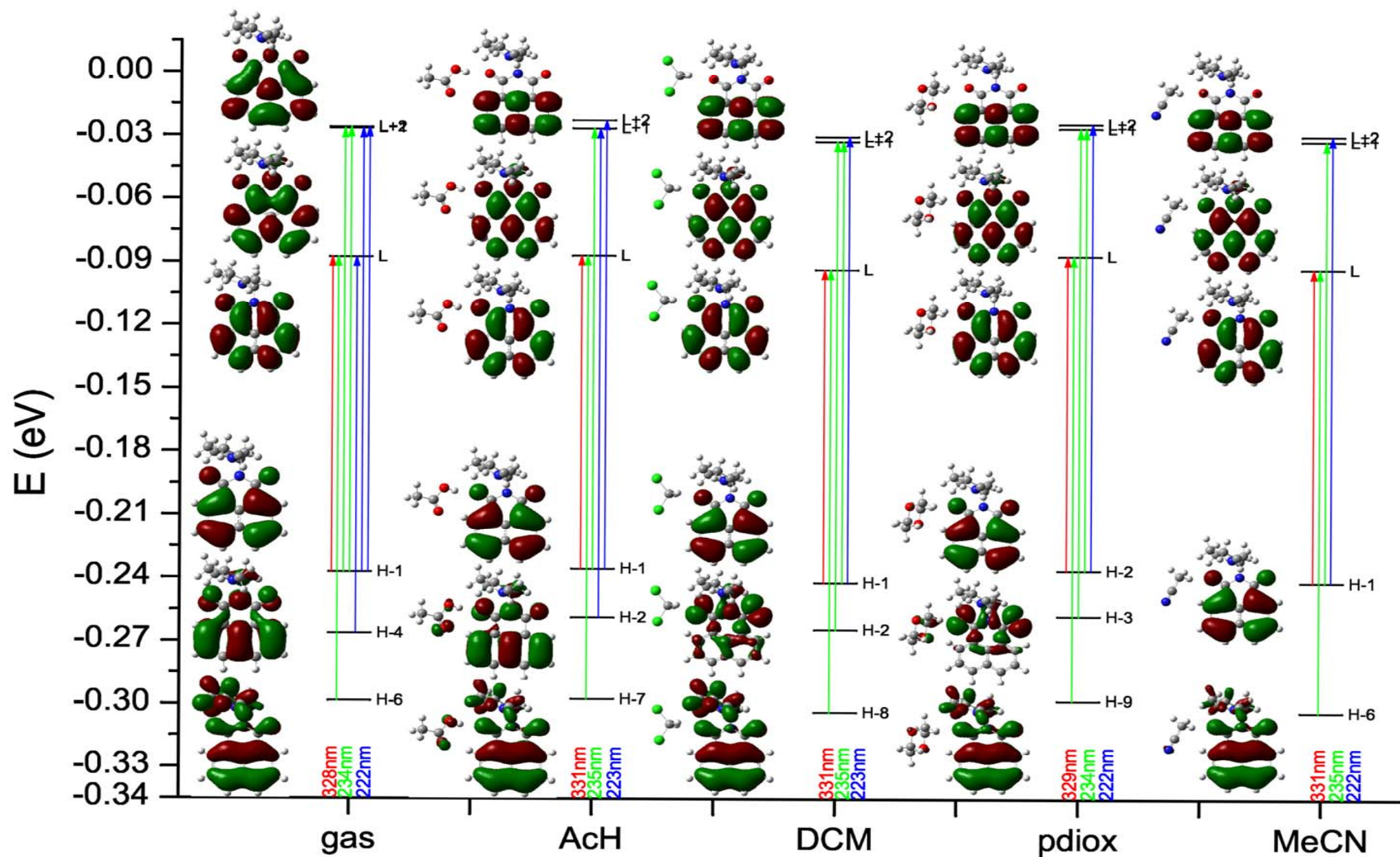


Figura 12. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y solvatadas consideradas en el compuesto 12.

6.4 COMPUESTOS CON R₂=-OMe y -NHCOMe

Para los compuestos con R₂=-OMe (3'4, 3'2 y 32) se proponen en dos conformaciones diferentes (cis y trans) en función del ángulo diedro del enlace entre el grupo R₂ y el carbono aromático adyacente. De los tres compuestos los de posición 4 dan como único mínimo optimizado, el cis; mientras que el de posición 3 da dos mínimos, uno cis y otro trans. De igual manera se proponen cuatro rotámeros para los compuestos con sustituciones R₂=-NHCOMe, en los que se varía el ángulo diedro interno de NH-COMe (rotámeros i y o) y el ángulo correspondiente al enlace entre el carbono aromático adyacente al grupo -NHCOMe y el mismo grupo (rotámeros Ao, Ai). Además de estos rotámeros, se caracterizan dos tautómeros imida-imidol para los rotámeros i y o (oT y iT). Las funciones termodinámicas para los compuestos con R₂=-OMe se presentan en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Funciones termodinámicas, en kJ/mol, de los compuestos con R₂=-OMe.

		32c↔32t		3'2c		3'4c	
		ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
pdiox	1	-8.8↔-10.1	-15.3↔-16.6	-10.1	-16.3	-9.7	-16.1
	2	-9.8↔-9.8	-16.8↔-16.6	-9.1	-16.4	-8.8	-15.9
	3	-10.3↔-8.5	-17.2↔-15.6	-9.0	-16.1	-8.6	-15.5
AcH	1	-12.3↔-22.7	-18.7↔-26.1	-19.8	-22.2	-14.2	-20.5
	2	-15.6↔-16.4	-21.9↔-22.3	-18.3	-23.4	-14.9	-21.8
	3	-17.4↔-16.7	-24.3↔-23.0	-14.6	-23.0	-18.3	-24.1
DCM	1	-10.5↔-10.8	-14.9↔-16.0	-11.7	-16.7	-11.2	-15.6
	2	-9.1↔-9.0	-14.9↔-15.4	-9.6	-16.3	-9.7	-16.5
	3	-8.9↔-7.5	-15.8↔-14.9	-7.6	-15.1	-8.3	-15.6
MeCN	1	-8.2↔-9.1	-13.7↔-14.2	-9.5	-14.8	-9.8	-14.3
	2	-8.6↔-7.9	-14.6↔-15.1	-9.0	-15.5	-9.5	-16.2
	3	-8.4↔-7.7	-15.1↔-15.3	-9.0	-15.9	-8.8	-16.3

En las **Tabla 13** y **Tabla 14**, se dan las funciones termodinámicas para los derivados con R₂=-NHCOMe con sus rotámeros y tautómeros.

Tabla 13. Funciones termodinámicas, en kJ/mol, de los compuestos 43o/43Ao/43oT y 43i/43Ai/43iT.

		43o/43Ao/43oT		43i/43Ai/43iT	
		ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
pdiox	1	-18.0/-21.2/-11.4	-23.1/-23.9/-17.8	-13.7/-19.4/-18.1	-19.3/-23.3/-24.0
	2	-12.9/-15.6/-11.5	-18.8/-22.3/-18.4	-12.8/-15.6/-14.8	-19.8/-22.6/-21.5
	3	-10.7/-14.3/-11.7	-16.7/-20.8/-18.6	-12.6/-14.1/-13.4	-19.4/-20.8/-20.2
AcH	1	-33.5/-27.1/-20.7	-35.1/-29.7/-24.3	-18.3/-32.1/-26.3	-24.2/-33.5/-29.5
	2	-23.6/-23.8/-18.2	-28.4/-30.5/-24.7	-20.7/-25.9/-22.7	-27.1/-31.8/-28.9
	3	-21.7/-23.4/-18.6	-27.8/-30.7/-25.4	-21.1/-23.8/-24.9	-27.8/-30.5/-30.4
DCM	1	-11.6/-10.6/-10.6	-17.2/-16.8/-16.2	-15.1/-12.5/-13.5	-18.6/-17.2/-17.3
	2	-10.4/-10.6/-9.1	-17.3/-15.5/-15.3	-13.2/-11.2/-11.6	-18.5/-17.6/-18.0
	3	-9.4/-10.1/-9.1	-16.7/-16.5/-15.7	-11.9/-10.4/-10.8	-17.9/-16.7/-17.5
MeCN	1	-9.8/-8.7/-8.3	-15.8/-14.6/-14.1	-14.5/-14.8/-15.0	-17.3/-16.9/-18.1
	2	-9.3/-8.9/-7.8	-16.4/-15.1/-14.2	-13.7/-11.1/-11.7	-18.4/-16.2/-17.4
	3	-10.3/-9.3/-8.0	-17.2/-15.4/-14.1	-12.6/-10.2/-10.8	-19.3/-16.7/-16.7

Tabla 14. Funciones termodinámicas, en kJ/mol, de los compuestos 4'3o/4'3Ao/4'3oT y 4'3i/4'3Ai/4'3iT.

		4'3o/4'3Ao/4'3oT		4'3i/4'3Ai/4'3iT	
		ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
pdiox	1	-18.2/-18.0/-10.5	-20.6/-23.1/-17.1	-16.4/-14.6/-17.2	-20.7/-20.3/-22.1
	2	-13.2/-12.9/-10.0	-19.2/-18.8/-16.7	-13.3/-13.1/-14.7	-20.0/-19.5/-21.2
	3	-9.2/-10.7/-9.2	-15.6/-16.7/-15.5	-11.1/-13.5/-13.5	-18.4/-20.4/-20.3
AcH	1	-33.5/-41.7/-18.6	-34.3/-42.3/-23.2	-21.4/-19.6/-25.8	-26.5/-24.8/-29.3
	2	-25.0/-23.6/-17.7	-28.6/-28.4/-23.5	-23.6/-22.8/-20.9	-28.4/-28.0/-27.6
	3	-22.0/-21.7/-16.2	-26.2/-27.8/-22.1	-22.2/-22.3/-21.9	-27.5/-29.1/-28.2
DCM	1	-11.7/-11.6/-11.0	-17.5/-17.2/-16.3	-10.7/-11.1/-10.7	-16.0/-16.7/-15.7
	2	-10.2/-10.4/-9.2	-17.3/-17.3/-16.1	-9.9/-10.3/-10.7	-17.0/-16.1/-17.3
	3	-9.4/-9.4/-8.2	-16.8/-16.7/-15.3	-9.0/-10.3/-9.9	-16.5/-16.2/-15.9
MeCN	1	-10.3/-9.8/-9.7	-14.8/-15.8/-14.3	-10.0/-9.8/-9.7	-15.5/-15.6/-14.9
	2	-9.2/-9.3/-8.8	-16.2/-16.4/-15.6	-10.8/-11.7/-10.8	-17.8/-16.1/-16.7
	3	-9.8/-10.3/-8.3	-17.2/-17.2/-15.9	-10.6/-11.7/-10.3	-18.3/-16.7/-16.7

Los valores de las funciones ΔG y ΔH , más negativos corresponden al AcH por su capacidad para formar puentes de hidrógeno. Los solventes p-dioxano, DCM y MeCN dan valores similares para estas funciones y puede considerarse que las interacciones son de tipo electrostático, donde la primera capa de solvatación, que es la simulada con el modelo de superestructura, es la más importante. Por otro lado las diferencias en ΔG en el solvente MeCN incrementan su valor con el aumento de las moléculas de interacción que –por su alta constante dieléctrica– favorece un entorno de solvatación, más estable que en el resto de los solventes. Esto explicaría la mayor estabilización por los solvente polares favoreciendo el efecto ICT en estas compuestos^[8]. Para discriminar los múltiples confórmeros, rotámeros y tautómeros simulados en el cálculo que poseen energías similares, como puede verse en la **Figura 13**; se consideran aquellos que mejores transiciones verticales y fuerzas de oscilador (f) en la zona de UVA-VIS dan en relación al dato experimental obtenido. De esta manera en la **Tabla 15** se dan los rotámeros y tautómeros más probables que se utilizarán en las transiciones verticales calculadas en la **Tabla 16**.

Tabla 15. Confórmeros, rotámeros y tautómeros más probables considerando los datos experimentales de absorción para las fases gas y líquida.

	Fase	gas*	p-diox			AcH			DCM			MeCN		
	n		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
43		Ai	Ao	o	Ao	o	o	o	oT	o	Ao	o	Ao	o
4'3		o	i	i	o	o	o	o	i	i	o	oT	iT	o
32		t	t	t	t	c	c	c	t	c	t	t	t	t

*p-dioxano como referencia.

*p-dioxano como referencia.

En la **Figura 13**, se indican con círculo las configuraciones geométricas seleccionadas de la **Tabla 15**. Se observa que no en todos los casos corresponden a configuraciones de mínima energía. Las energías de las configuraciones para el compuesto 32 son del orden de la energía térmica a 298K ($K \cdot T \sim 0.025\text{eV} \sim 0.6\text{kcal/mol}$), lo que implica que cualquiera de ellas puede darse en el equilibrio térmico. Sin embargo, la de las configuraciones de los compuestos 43 y 4'3 seleccionadas dan entornos de energía próximos al mínimo:

$< 0.1\text{eV}$ (2.3kcal/mol) para 4'3 (para 3pdiox es algo mayor de 0.1eV), y diferentes del mínimo, $<0.2\text{eV}$ ($\sim 4.6\text{kcal/mol}$) para el compuesto 43; ambas pueden considerarse dentro del intervalo de energía de interacción por puente de hidrógeno. Por otro lado las energías relativas de las formas tautoméricas dan diferencias mayores con relación a las formas normales no tautoméricas: entre 0.4eV ($\sim 9.2\text{kcal/mol}$) y $< 0.6\text{eV}$ ($\sim 13.8\text{kcal/mol}$) para el compuesto 43; y entre 0.35eV ($\sim 8\text{kcal/mol}$) y $< 0.55\text{eV}$ ($\sim 12.7\text{kcal/mol}$) para el compuesto 4'3. Como se observa las dos únicas configuraciones en las que la forma tautomérica puede resolverse a partir de los datos experimentales es MeCN para el compuesto 4'3 y DCM para el compuesto 43 que son los solvente mayor constante dieléctrica.

En los datos de la **Tabla 16**, y en las graficas de la **Figura 14** a **Figura 18**, puede verse la proximidad con los datos experimentales de las transiciones verticales calculadas. Obsérvese especialmente la razonable concordancia de las intensidades relativas en las bandas del UVC y UVA-VIS, a través de las fuerzas de oscilador calculadas (f). Las transiciones verticales para el compuesto 32 dan fuerzas en la zona UVA $<$ VIS para todos los solventes excepto para MeCN. De manera análoga las bandas de absorción para el compuesto 4'3 son ligeramente mayores las de UVC que las del VIS, sin embargo los valores de f para las transiciones verticales calculadas son comparables.

En la **Tabla 17**, se dan las cargas atómicas de Mulliken y momentos dipolares para los derivados con $R_2 = -\text{OMe}$ (compuestos 3'4, 3'2 y 32) y los de $R_2 = -\text{NHCOMe}$ (compuestos 43 y 4'3). En una reciente publicación^[7] se vio que el valor de la carga del heteroátomo de $R_2 = -\text{OMe}$, $q_{X(R_2)}$, es independiente del sustituyente en R_1 y de la posición, 3 ó 4, de R_2 , lo cual contrasta con el distinto comportamiento en bandas de absorción de los compuestos. Estos resultados no aportan una diferencia notable que relacione de manera sencilla la transición electrónica de absorción y su distribución de carga atómica. Sin embargo del análisis de la carga total suma en todos los átomos del grupo R_2 , Q_{R_2} , puede establecerse dicha diferenciación: el hecho de que aparezca un banda de absorción más en los compuestos de posición 3 frente a los 4 esta relacionado con la mayor carga negativa Q_{R_2} en la posición tres que en la cuatro. Por otro lado para $R_2 = -\text{NHCOMe}$ los valores de $q_{X(R_2)}$ son $\sim 0.2\text{e}$ más negativos que los de $R_2 = -\text{OMe}$ como consecuencia de su moderado carácter dador. De la misma manera las posiciones 3 y 4 se diferencian entre 0.02e y 0.03e , más negativo éste que aquél. Las diferencias de la carga total Q_{R_2} para los solventes p-dioxano y AcH (los de más baja constante dieléctrica) son de 0.045 y 0.013 , respectivamente, más negativas en 4'3 que en 43. Este comportamiento es contrario al encontrado en fase gas. Hay tres excepciones que hacen que las diferencias entre ambas posiciones sea mucho mayor: MeCN con 1 y 2 moléculas y DCM con 1 molécula. Si se observa la **Tabla 15**, para 4'3 y 43 respectivamente, estas excepciones son debidas que corresponden a geometrías de la forma tautomérica (4'3oT, 4'3iT para MeCN y 43oT para DCM). Por otra parte en general para las sustituciones en R_2 , el valor de la carga atómica en el nitrógeno imídico (q_N) es $\sim 0.16\text{e}$ menos negativa que la del compuesto 1 en fase gas, mientras que los del q_O es $\sim 0.03\text{--}0.01\text{e}$ más negativo, observándose las mismas tendencias en las correspondientes fases solvatadas. Esto implica para todos los compuestos con $R_2 \neq -\text{H}$ estudiados, que el enlace N-CO disminuye su carácter polar respecto al compuesto de referencia 1 favoreciendo otras formas resonantes cargadas.

En general los momentos dipolares de los compuestos aquí tratados, **Tabla 17**, son diferentes de las de sus compuestos homólogos –con el mismo R_1 y $R_2 = -\text{H}$: 12, 13 y 14, **Tabla 11**–. Estableciendo arbitrariamente la

diferencia con ellos en un margen mínimo ($\sim \pm 2D$), es posible correlacionar las diferencias en dos grupos: (a) los que están dentro de dicho margen que corresponden a influencias del R_2 no grandes en un entorno solvatante; (b) los que están fuera del mismo en cuyo caso el sustituyente R_2 es importante en el mismo entorno solvatante. Cuando se incorpora el sustituyente $-OMe$; p-dioxano, AcH (solo 3'4), MeCN y DCM en 3'2 y 3'4 y la fase gas corresponden claramente al grupo (a), mientras que el compuesto 32 sólo en 2MeCN y 1DCM son del grupo (b). También al grupo (b) con diferencias bastante grandes ($\sim 3-5D$) pertenecen 3'2 y 32 en AcH con 2 y 3 moléculas de solvente, que corresponde a un solvente con propiedades ácido-base. Esto contrasta con el sustituyente $-NHCOMe$, donde este mismo solvente, y p-dioxano y la fase gas (sólo en 43) pertenecen al grupo (a). También en este grupo se encuentra 43 en DCM y MeCN con 1 y 2 moléculas de solvente. Al grupo (b) pertenece p-dioxano –que contrasta con el grupo metoxi– en 4'3 y el compuesto 4'3 en 2MeCN –que corresponde al tautómero–. 2DCM en el entorno solvatable de 4'3 presenta diferencias muy grandes ($>5D$).

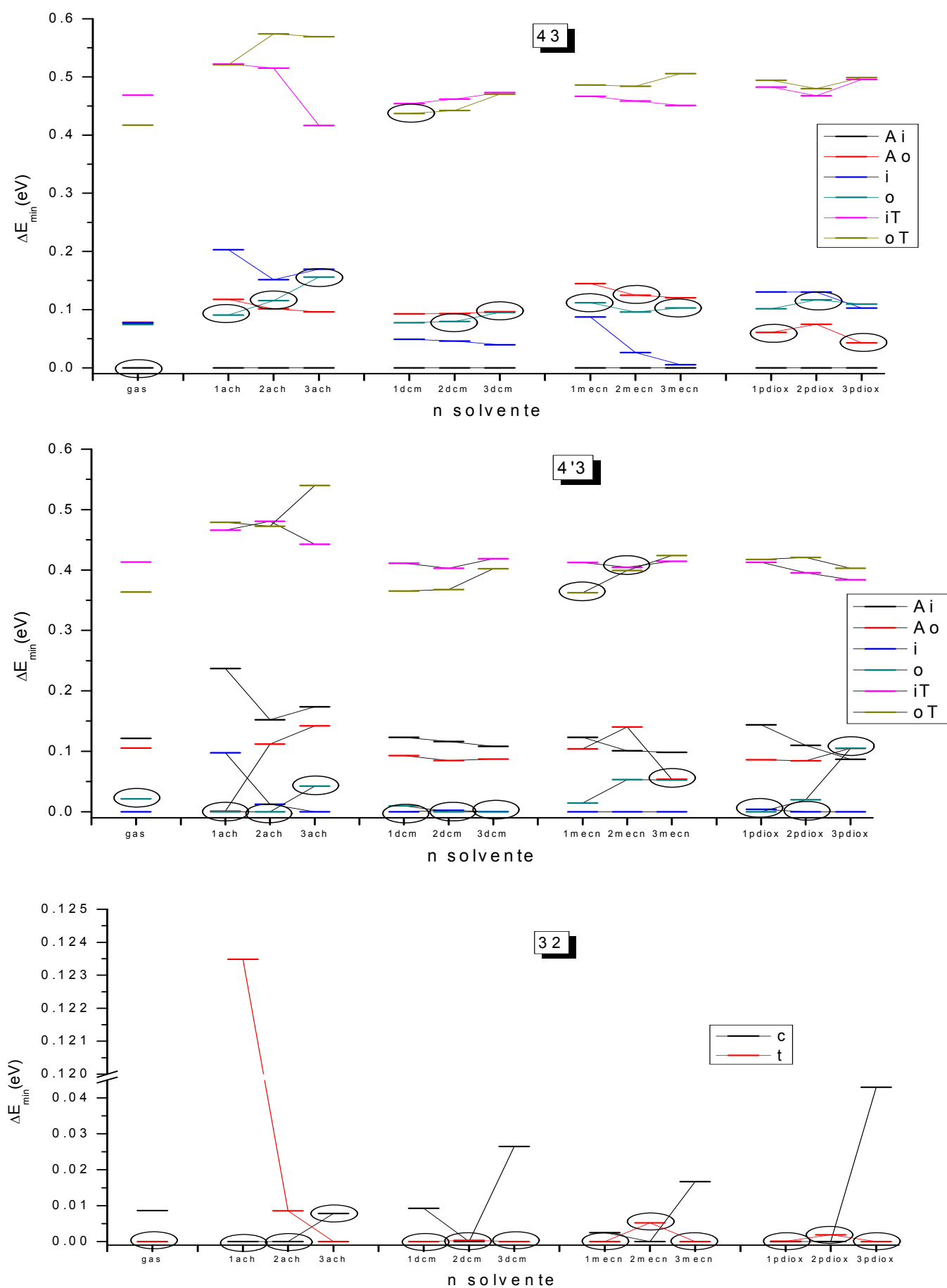


Figura 13. Energías totales relativas al mínimo para las compuestos 43, 4'3 y 32.

De la **Figura 19** a la **Figura 30** se muestran los niveles de energía y los cambios orbitales involucrados en las transiciones verticales más intensas, que se correlacionan con las bandas de absorción UV-VIS de los compuestos estudiados con $R_2 \neq H$. En todos los casos se consideran las conformaciones {c, t} para $R_2 = -OMe$ en posición 3, y los rotámeros y tautómeros {i, o, oT, iT} para $R_2 = -NHCOMe$ que se propusieron en las configuraciones geométricas al principio de la sección. No se consideran los rotámeros {Ao, Ai} por las escasas diferencias encontradas con {o, i}.

Grupo -OMe

En este grupo se da mayor estabilización de la energía orbital de DCM y MeCN, y en 3'4 además AcH ~ MeCN.

3'4c vs 3'2c

Se consideran orbitales con carácter espurio {(H-8), (H-1)} del compuesto 3'4c en p-dioxano (3'4|pdiox) que como puede observarse en la **Figura 19** solo involucra al solvente.

Como observaciones sobre las naturalezas de las series orbitales puede decir:

- a) En la **Figura 19** y la **Figura 20**, se observa la diferencia orbital entre L+2 y L+1 en ambos derivados con R_2 en posición 4 presentan inversión respecto a sus compuestos homólogos 14 y 12, es decir una situación como 1T (diferencia de energía es apreciable, ver **Esquema 2**).
- b) La serie de orbitales {(H)} en 3'4c y {(H-1)} en 3'2c con naturaleza $\pi_3 + imida$ (ver Apéndice) cuyas contribuciones orbitales a la transición de más baja energía (~350nm) son únicas. Así el cambio orbital para esta transición vertical es $H(H-1) \rightarrow L$ para los compuestos 3'4c (3'2c).
- c) La serie de naturaleza $(\pi_3 + \pi_O - n_N)$, ver Apéndice, posee contribuciones mixtas con $\pi_3 + imida$ para la transición vertical en el UVC (~236nm).

32c vs 32t

Un rasgo generalizable en este conjunto de orbitales, los sustituidos en posición 3, es la diferente naturaleza de los ocupados, que no se pueden correlacionar con su compuesto homólogo 12, frente a los virtuales que si lo muestran.

Las características encontradas en la comparación entre orbitales de la **Figura 21** y la **Figura 22** pueden verse en el Apéndice y con cuyo análisis puede decirse:

- a) Los orbitales espurios {(H-5)} 32c|gas = {(H-5)} 32t|gas = {(H-6)} 32t|AcH tienen naturaleza $n_O - n_N$ con escasa influencia en el anillo aromático. De manera distinta {(H-4)} 32c|gas = {(H-4)} 32t|gas = {(H-4)} 32t|AcH poseen solo la densidad de $\pi_O - n_N$ del orbital $\pi_3 + \pi_O - n_N$. Estas son contribuciones a la transición vertical en el UVA (~320nm).
- b) La naturaleza y ordenación de los orbitales (L+1) y (L+2) presenta inversión respecto a los de posición 4, de esta manera tienen la misma ordenación que el compuesto homólogo 12 en el caso donde no se da cuasidegeneración.
- c) La contribución orbital a la transición vertical del VIS (~360nm-380nm) es $(H-1) \rightarrow L$ para cualquiera de las conformaciones {c,t} con naturaleza $(\pi'_3 + imida - R_2)$ de (H-1), ver Apéndice. Sin

embargo para la transición vertical del UVA (~320nm) el cambio orbital es H-2(H-3)→L, que para las fases gas de 32t y 32c y la fase solvatada en AcH en 32t tiene además las influencias espurias. La transferencia de carga desde el heteroátomo de R₂ al anillo naftálico se muestra por la densidad localizada en el orbital ocupado, y nula en el virtual.

- d) Una serie orbital de naturaleza (π_2 +imida-R₁-R₂), ver Apéndice, contribuye a la transición vertical del UVC (~235nm) del compuesto 32c.
- e) La serie orbital de naturaleza (π_4 -R₂-CO_{dcho}-R₁), ver Apéndice, tiene contribución a la transición vertical del UVC (~235nm) del compuesto 32t.

Grupo -HNCOMe

Para los compuestos de este grupo se observa que el DCM es el solvente que estabiliza más la energía orbital en todos los rotámeros y tautómeros considerados. Además para 4'3i y 4'3o lo hacen para la fase gas, MeCN en 43i y gas en 43o; y los tautómeros aunque comparables son algo mayores en la configuración iT que para la oT.

4'3i vs 4'3o

La comparación entre la **Figura 23** y la **Figura 24** correspondiente a los orbitales cuyas naturalezas orbitales se describen en el Apéndice, da como resultados:

- a) El orbital espurio considerado es: (H-9)4'3i|DCM que involucra solo solvente.
- b) La ordenación de los orbitales virtuales (L+1) y (L+2) es igual que su compuesto homólogo 13, aunque no aparezcan indicados en las figuras correspondientes.
- c) Los dos primeros orbitales más altos ocupados, tienen la misma naturaleza que los de su homólogo 13, pero con densidad localizada de tipo n y π en los heteroátomos de R₂. Así la contribución orbital a la transición vertical en el VIS (~360nm-380nm) es de tipo (H-1)→L y la del UVC implican a los dos orbitales más altos ocupados con distinta contribución de los virtuales. Ambas transiciones indican cesión de carga al anillo aromático.
- d) 4'3i y 4'3o en las fases gas y DCM estabilizan más su energía orbital respecto a todas las fases dadas.

4'3iT vs 4'3oT

El conjunto de orbitales de la **Figura 25** y **Figura 26**, comparando los tautómeros, muestran:

- a) El orbital espurio {(H-9)}4'3iT|DCM se considera espurio por tener distribución electrónica en el solvente. Este orbital es fiel reflejo del que aparecía en 4'3i.
- b) El comportamiento de (L+1) y (L+2) frente a la inversión es como el de sus homólogos no tautómeros y por tanto igual al del compuesto 13.
- c) Los primeros orbitales más altos ocupados son coincidentes con sus homólogos no tautoméricos. De igual manera a sus homólogos no tautoméricos (4'3i y 4'3o) la contribución a la transición de más baja energía es misma.
- d) El DCM es el único solvente que con claridad estabiliza la energía orbital frente a las otras fases.

- e) La naturaleza del orbital del tipo $\pi_3+\pi_{\text{O-N}}$, contribuye a la transición vertical del UVC a través del cambio orbital $(\text{H-3})\rightarrow(\text{L+1})$.

43i vs 43o

En rotámeros –como se vio para 32c y 32t– los orbitales ocupados tiene diferente naturaleza, no muestran correlación con su compuesto homólogo 13, frente a los virtuales que sí lo hacen. Esto se hace extensivo también para sus homólogos tautoméricos, como veremos.

Para estos derivados en posición tres la **Figura 27** y la **Figura 28** muestran sus orbitales, que se compararan en el Apéndice y dan los siguientes resultados:

- Se considera espurio $\{(\text{H-2})\}43\text{o|pdiox}$ cuya densidad electrónica esta localizada exclusivamente en el solvente+ R_2 . También el orbital $\{(\text{L+4})\}43\text{o|AcH}$ no se correlaciona con ningún compuesto análogo ni con sus homólogos rotámeros o de posición.
- La serie orbital de naturaleza $(\pi-\text{R}_2)$, solo presente en 43o, se ve involucrada en los cambio orbitales de la transición en el UVC ($\sim 240\text{nm}$).
- La transición vertical en el UVA ($\sim 320\text{nm}$) es de tipo $\text{H-2}(\text{H-3})\rightarrow\text{L}$ con naturaleza $(\pi'_3+\pi_{\text{O-N}}-\text{R}_2)$ del orbital ocupado, la fase solvatada p-dioxano presenta además influencia espuria del orbital ocupado $\{(\text{H-2})\}43\text{o|pdiox}$. La transferencia de carga desde el heteroátomo de R_2 al anillo naftálico también se muestra (como en los compuestos 32c y 32t).
- La serie orbital de naturaleza $(\pi_2+\text{imida}-\text{R}_2)$ tiene que ver con el desplazamiento batocrómico observado en la transición vertical del UVC ($240\text{nm}\rightarrow 250\text{nm}$). En la transición de 250nm el cambio orbital es únicamente $(\text{H-1})\rightarrow\{(\text{L+1}), (\text{L+2})\}$, que se dan exclusivamente en las fases solvatadas en 43i, de naturaleza del (H-1) $(\pi'_3+\text{imida}-\text{R}_2)$; exceptuando p-dioxano que involucra también a su orbital de la serie $(\pi_2+\text{imida}-\text{R}_2)$. Sin embargo para la transición vertical de $\sim 240\text{nm}$, en fase gas de 43i y en todas las fases de 43o (observar que en 43o no se da este desplazamiento batocrómico al pasar de la fase gas a las solvatadas), el cambio orbital involucra mezclas de naturalezas $(\pi'_3+\text{imida}-\text{R}_2)$, $(\pi'_3+\text{imida}-\text{R}_2)$ y $(\pi_2+\text{imida}-\text{R}_2)$.
- La transición vertical en el VIS ($\sim 370\text{-}375\text{nm}$ para 43o y $\sim 360\text{-}370\text{nm}$ para 43i) es de tipo $(\text{H-1})\rightarrow\text{L}$ con naturaleza $(\pi'_3+\text{imida}-\text{R}_2)$ para el orbital ocupado.
- El DCM es el que más estabiliza las energías orbitales en ambas configuraciones. Están son comparables con MeCN para 43i y gas en 43o.
- Los orbitales $\{(\text{L+1}), (\text{L+2})\}$ presentan inversión respecto de 13 y son cuasi-degenerados la fase gas, y las líquidas AcH y pdiox de 43o, situación parecida a la molécula 1, **Esquema 2**.

43oT vs 43iT

En la **Figura 29** y la **Figura 30** pueden observarse los orbitales involucrados en estos rotámeros tautoméricos, y cuyas naturalezas pueden verse en el Apéndice de las cuales se extraen los siguientes resultados:

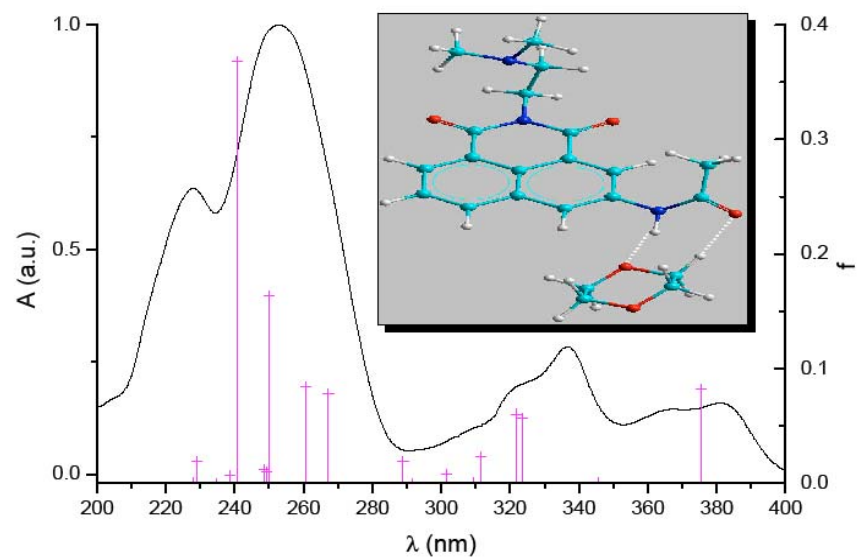
- a) Se consideran dos series orbitales de naturalezas (n_O-n_N) y (π_O-n_N). Ambos tienen naturalezas parecidas a los espurios que aparecían en el apartado (a) de 32c vs 32t. Estas series están exclusivamente implicadas en las transiciones del UVC.
- b) Los orbitales virtuales implicados $\{(L), (L+1) \text{ y } (L+2)\}$ en las transiciones del UVC ($\sim 260\text{nm}$) en estos rotámeros tautoméricos son al menos tres (con excepción de p-dioxano y MeCN para 43oT, con solo dos) y puede ser consecuencia de la diferencia de energía entre los orbitales virtuales $\{(L+1) \text{ y } (L+2)\}$, que es mayor en 43iT que en 43oT.
- c) La naturaleza π +imida- R_2 (ver apéndice) distintamente a sus homólogos no tautoméricos no está involucrando ningún desplazamiento batocrómico observado anteriormente.
- d) Los dos primeros orbital ocupados en 43iT y 43oT son los mismos que sus homólogos no tautoméricos. La serie orbital de naturaleza (π'_3 +imida- R_2) sigue correspondiendo al (H-1) en la transición vertical en el VIS de tipo (H-1) \rightarrow L para ambos tautómeros. Sin embargo en la transición del UVA ($\sim 320\text{nm}$) mientras en 43oT implica solo a la serie orbital de naturaleza ($\pi'_3+\pi_O-n_N-R_2$) del tipo (H-2)/(H-3) \rightarrow L, en 43iT se añaden la contribución de (π'_3 +imida- R_2) del tipo (H-1) \rightarrow (L+1).
- e) El DCM estabiliza ligeramente la energía orbital: 43iT > 43oT.

Tabla 16. Transiciones verticales calculadas y bandas de absorción UV-VIS para todos los derivados con R₂≠-H.

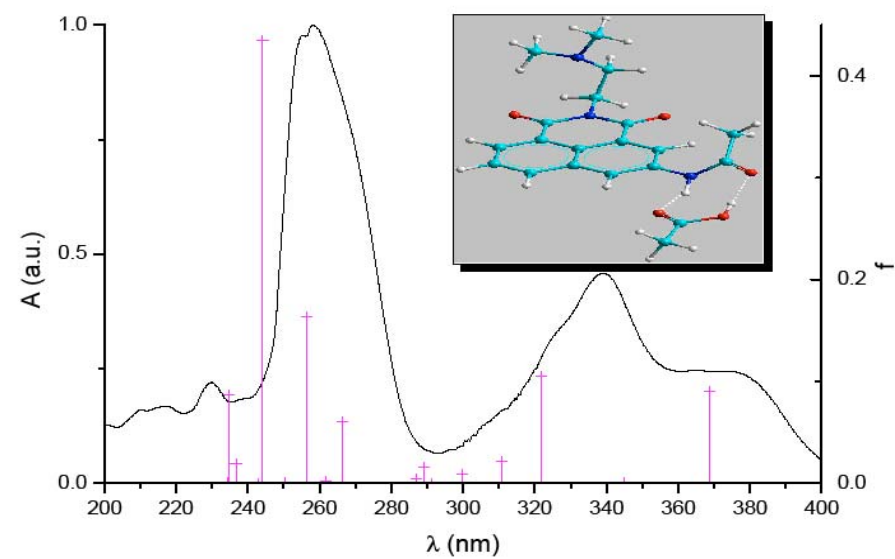
Fase <i>n</i>		43			4'3			32			3'2			3'4				
		λ (nm)	f	log ε	λ (nm)	f	log ε	λ (nm)	f	log ε	λ (nm)	f	log ε	λ (nm)	f	log ε		
Gas		366	0.089					354	0.099					348	0.218			
		319	0.081	--	--	368	0.290	317	0.071	--	--	348	0.231	--	--			
		242	0.240			243	0.320	233	0.214			235	0.408					
p-diox	1	376	0.078			375	0.288	356	0.091			350	0.222		350	0.211		
		320	0.108			243	0.339	317	0.100			236	0.442		236	0.288		
		241	0.193					234	0.215						235	0.152		
	2	377	0.080	365{381}	3.730	374	0.304	367	4.360	375{361}	3.318	351	0.220	360	4.837	348	0.256	
		324	0.104	324{337}	3.880	243	0.364	248	4.520	331{321}	3.436	237	0.446	240{247}	5.219	235	0.413	
		241	0.376	228{253}	4.380					239{220}	3.964					240{247}	4.683	
	3	374	0.086			370	0.303	357	0.093			351	0.218		356	0.223		
		320	0.120			243	0.390	319	0.108			236	0.461		238	0.421		
		240	0.264					235	0.198									
	AcH	1	369	0.091			363	0.335	384	0.120			352	0.227		347	0.243	
			322	0.106			241	0.341	320	0.091			236	0.435		235	0.418	
			244	0.434					236	0.231								
		2	372	0.089	364{374}	3.723	362	0.334	365{348}	4.085	379	3.854	355	0.218	369	4.179	347	0.222
			324	0.126	340{327}	3.995	240	0.334	251	4.111	320	0.091	336	3.988	252	4.279	235	0.423
			245	0.509	253{264}	4.547					234	0.249	252	4.059			251	4.280
3	372	0.096			367	0.315	378	0.129			349	0.255		359	0.212			
	323	0.125			241	0.353	320	0.095			236	0.393		237	0.455			
	244	0.619					234	0.246										
DCM	1	375	0.096			373	0.277	357	0.098			351	0.232		350	0.223		
		323	0.098			242	0.329	318	0.102			236	0.409		236	0.436		
		263	0.547					235	0.211									
	2	370	0.082	366{378}	4.244	373	0.298	365	3.776	378	4.281	354	0.230	364	4.121	354	0.224	
		324	0.122	338	4.508	242	0.332	241	4.117	321	0.086	334	4.392	250	4.240	237	0.442	
		241	0.309	252{230}	5.025					235	0.225	240	4.887			247{241}	4.507	
3	378	0.074			370	0.328	386	0.130			355	0.233		358	0.232			
	324	0.118			242	0.330	324	0.081			238	0.363		237	0.381			
	245	0.502					236	0.221										
MeCN	1	367	0.091			369	0.335	357	0.094			352	0.225		351	0.216		
		322	0.103			241	0.367	320	0.111			237	0.419		236	0.447		
		239	0.335					235	0.210									
	2	373	0.078	378{366}	3.798	369	0.372	364	4.150	376{362}	3.848	357	0.225	362	4.113	356	0.216	
		321	0.106	337{324}	4.073	240	0.384	239	4.481	321	0.119	333{320}	3.982	239{245}	4.440	238	0.449	
		243	0.468	251{227}	4.610			202	4.510	236	0.199	237{221}	4.543	214	4.243	240{245}	4.468	
3	376	0.089			371	0.318	361	0.106			360	0.223		359	0.216			
	324	0.131			243	0.353	323	0.118			239	0.427		238	0.448			
	243	0.436					229	0.127			348	0.231		348	0.218			

Entre llaves {} banda sumergida o menos intensa.

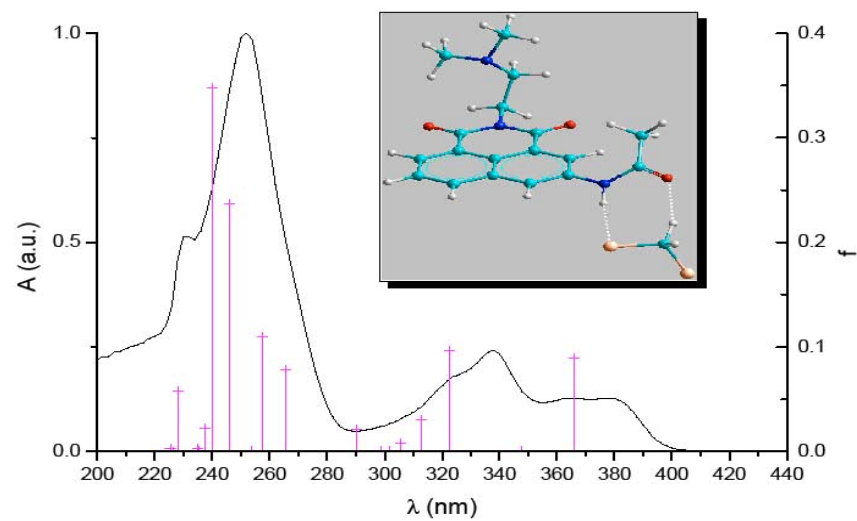
p-dioxano



AcH



DCM



MeCN

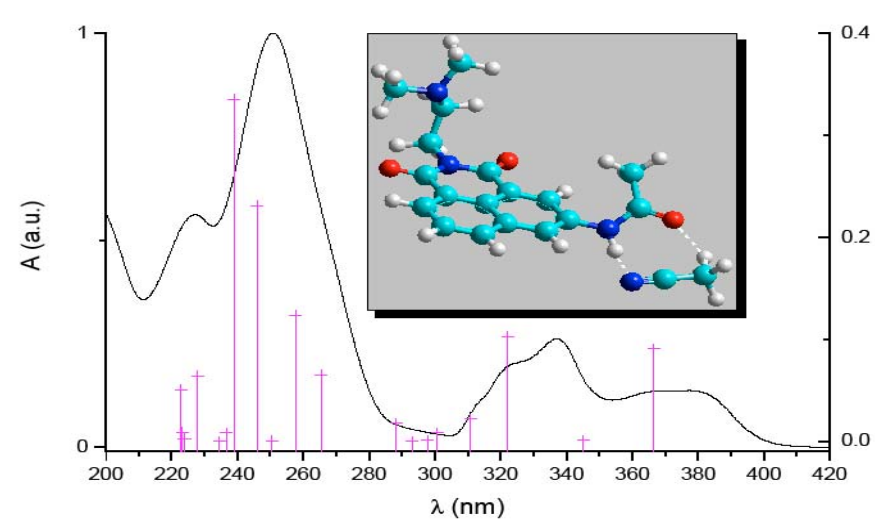
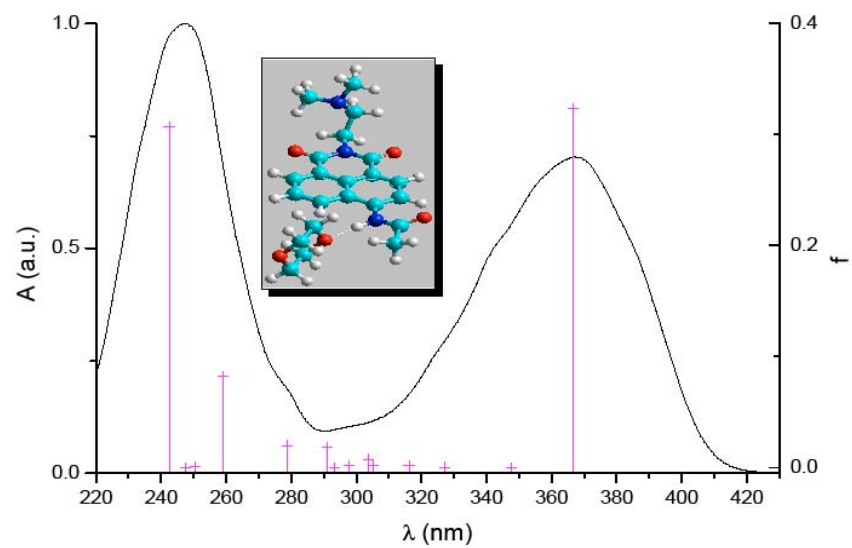
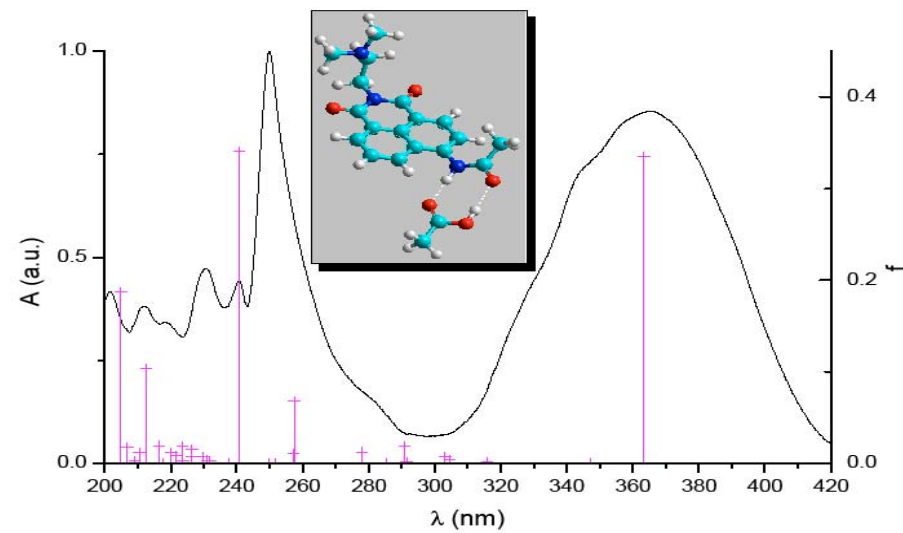


Figura 14. Bandas de absorción y las transiciones verticales calculadas para el compuesto 43.

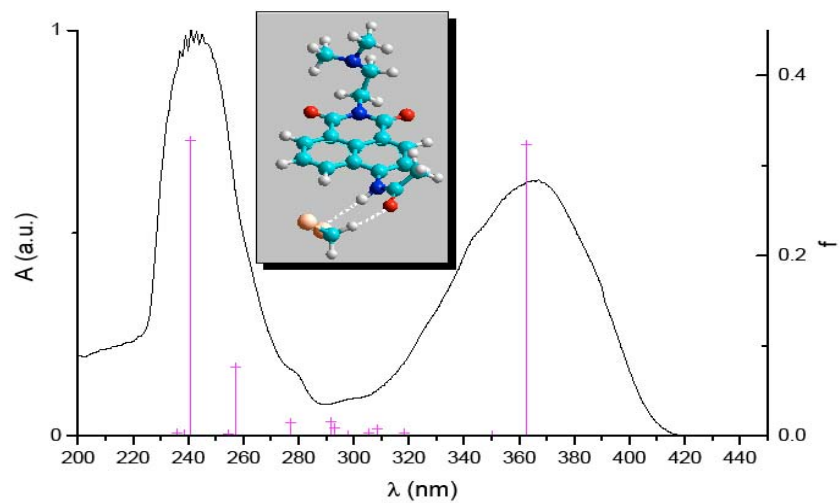
p-dioxano



AcH



DCM



MeCN

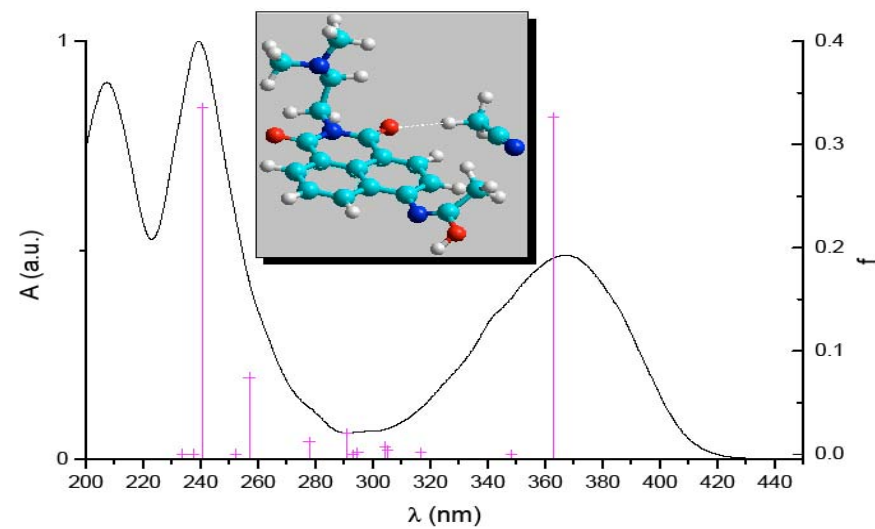
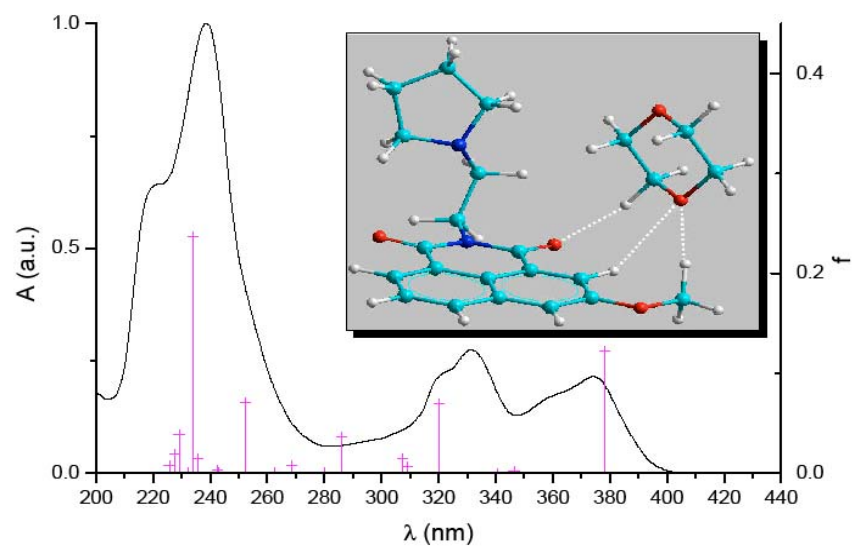
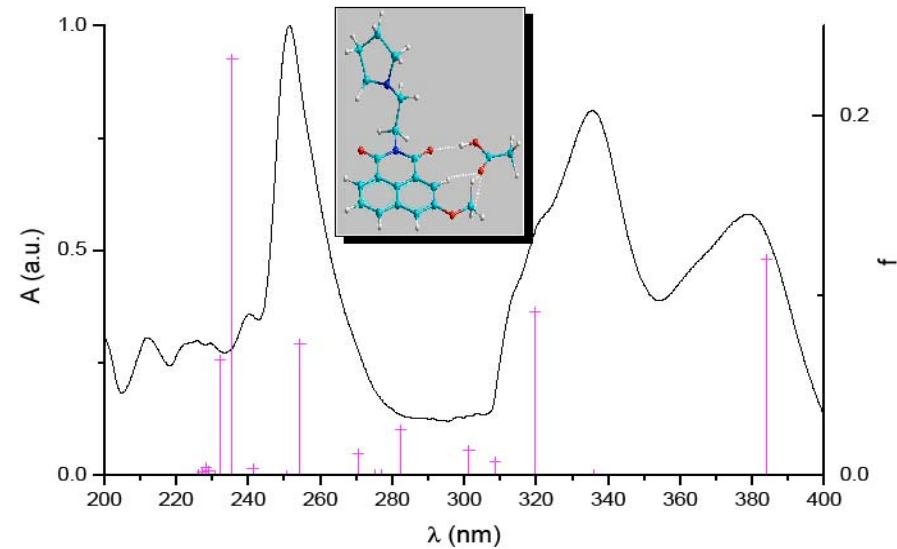


Figura 15. Bandas de absorción y las transiciones verticales calculadas para el compuesto 4'3.

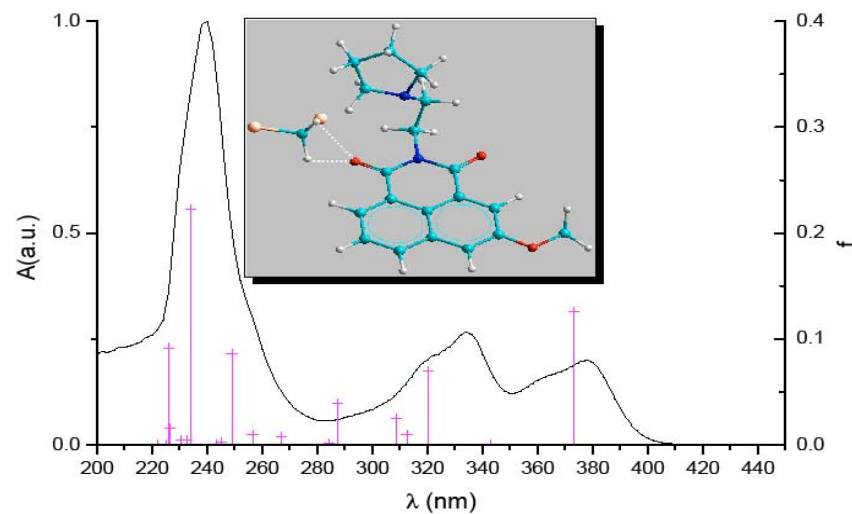
p-dioxano



AcH



DCM



MeCN

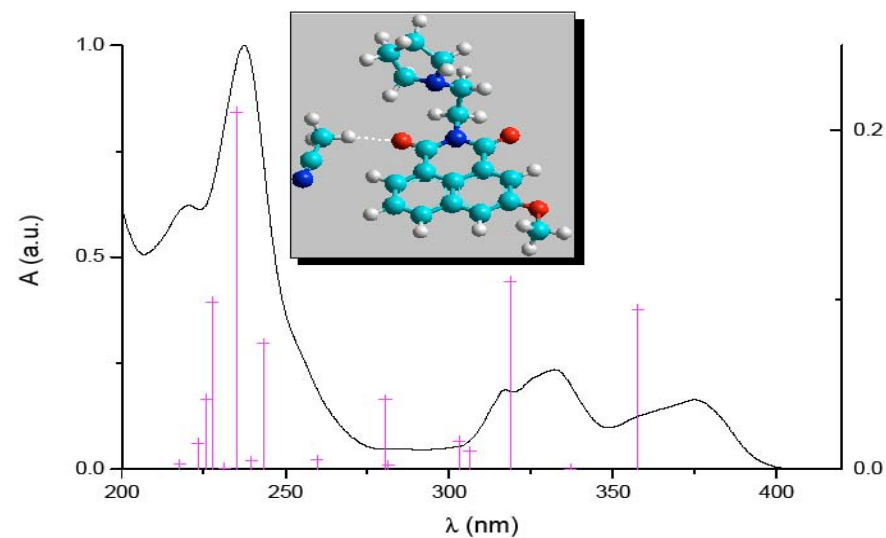
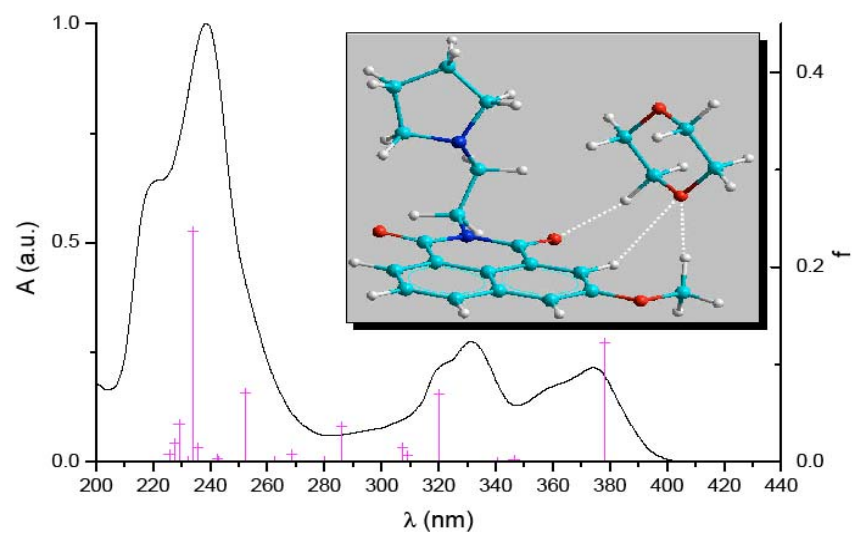
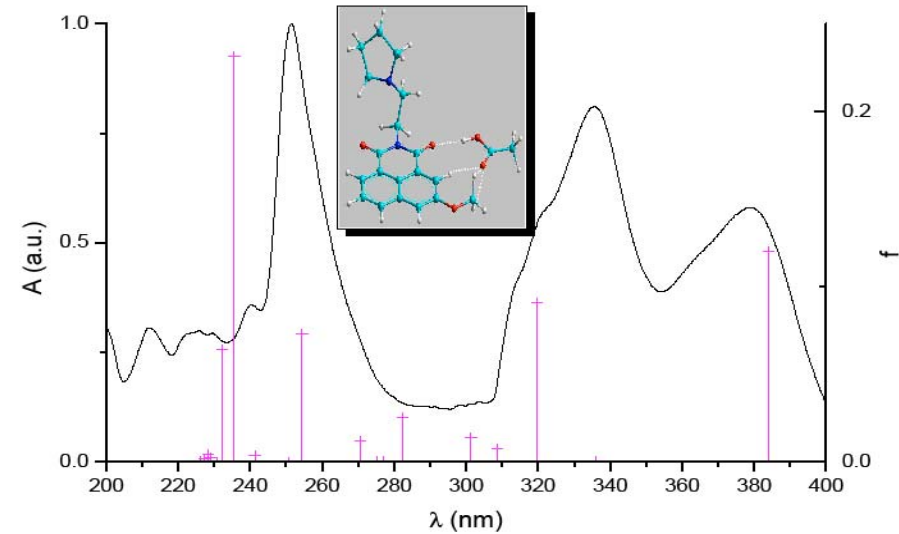


Figura 16. Bandas fundamentales de absorción y las transiciones verticales calculadas (TDDFT(B3LYP)/6-31G**//AM1) para del compuesto 32.

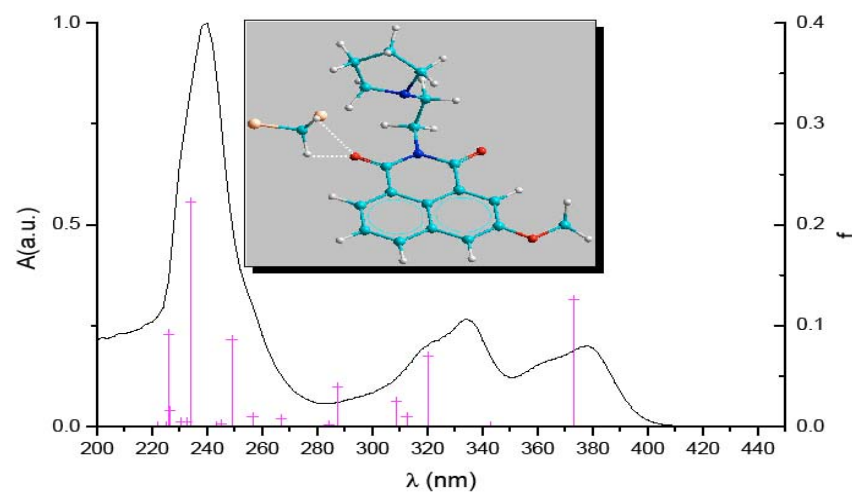
p-dioxano



AcH



DCM



MeCN

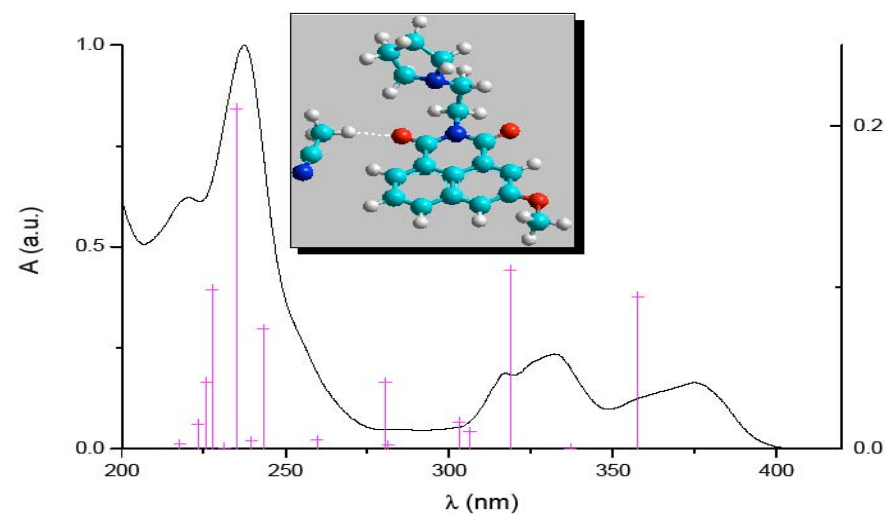
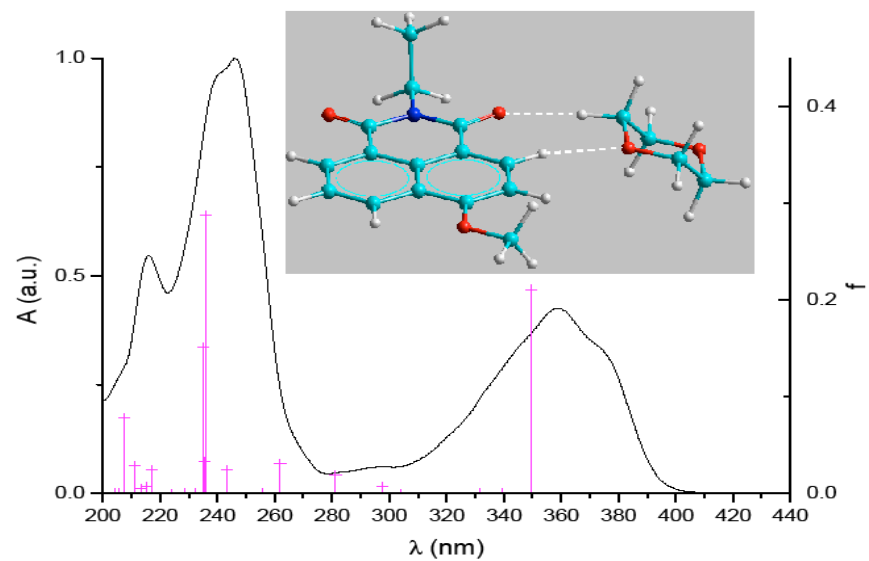
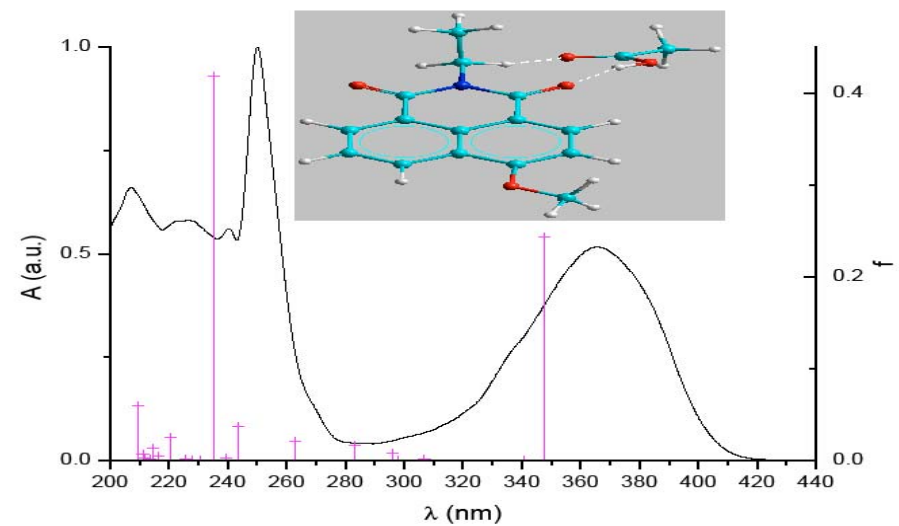


Figura 17. Bandas de absorción y las transiciones verticales calculadas para el compuesto 3'2.

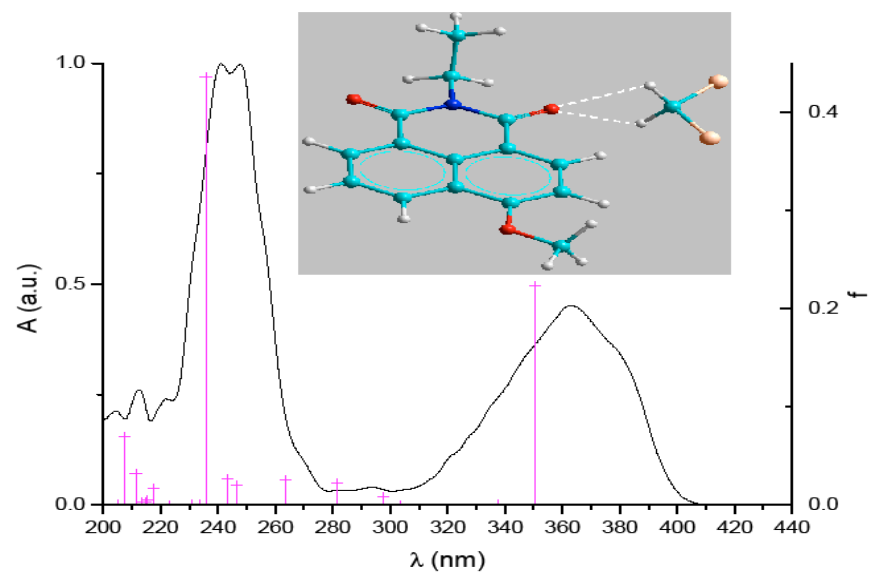
p-dioxano



AcH



DCM



MeCN

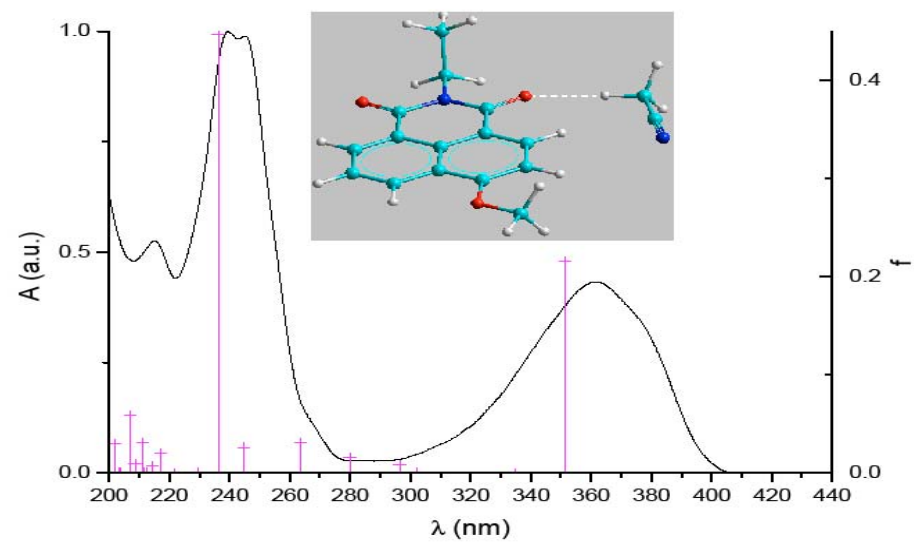


Figura 18. Bandas de absorción y las transiciones verticales calculadas para el compuesto 3'4.

Tabla 17. Distribuciones de carga atómica de Mulliken y momentos dipolares (μ) para TDDFT de la molécula 3'4, 3'2, 32, 43 y 4'3 en sus configuraciones más probables (ver tabla 15).

fase		q_{Oizdo}	q_N	q_{Odcho}	$q_{X(R2)}$	Q_{R2}	$\mu(D)$
3'4c\leftrightarrow3'2c							
32							
gas		-0.520 \leftrightarrow -0.524 -0.520	-0.550 \leftrightarrow -0.543 -0.544	-0.506 \leftrightarrow -0.507 -0.508	-0.523 \leftrightarrow -0.528 -0.518	-0.226 \leftrightarrow -0.228 -0.240	5.5 \leftrightarrow 5.0 4.6
AcH	1	-0.515 \leftrightarrow -0.523 -0.519	-0.544 \leftrightarrow -0.543 -0.544	-0.506 \leftrightarrow -0.507 -0.520	-0.549 \leftrightarrow -0.555 -0.553	-0.224 \leftrightarrow -0.227 -0.243	6.3 \leftrightarrow 4.1 2.1
	2	-0.528 \leftrightarrow -0.524 -0.521	-0.550 \leftrightarrow -0.542 -0.544	-0.507 \leftrightarrow -0.511 -0.530	-0.524 \leftrightarrow -0.539 -0.556	-- \leftrightarrow -- --	5.8 \leftrightarrow 5.1 4.1
	3	-0.551 \leftrightarrow -0.519 -0.520	-0.549 \leftrightarrow -0.540 -0.544	-0.511 \leftrightarrow -0.506 -0.549	-0.540 \leftrightarrow -0.554 -0.554	-- \leftrightarrow -- --	4.7 \leftrightarrow 6.3 5.2
MeCN	1	-0.518 \leftrightarrow -0.522 -0.532	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.544	-0.507 \leftrightarrow -0.507 -0.508	-0.538 \leftrightarrow -0.541 -0.516	-0.221 \leftrightarrow -0.222 -0.239	2.0 \leftrightarrow 1.5 2.1
	2	-0.520 \leftrightarrow -0.524 -0.527	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.542	-0.510 \leftrightarrow -0.510 -0.509	-0.541 \leftrightarrow -0.543 -0.528	-- \leftrightarrow -- --	3.1 \leftrightarrow 2.7 6.0
	3	-0.533 \leftrightarrow -0.537 -0.529	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.542	-0.509 \leftrightarrow -0.509 -0.510	-0.539 \leftrightarrow -0.542 -0.529	-- \leftrightarrow -- --	5.9 \leftrightarrow 4.7 5.0
pdiox	1	-0.520 \leftrightarrow -0.524 -0.525	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.545	-0.507 \leftrightarrow -0.507 -0.509	-0.527 \leftrightarrow -0.530 -0.518	-0.227 \leftrightarrow -0.229 -0.241	5.3 \leftrightarrow 4.8 4.5
	2	-0.523 \leftrightarrow -0.527 -0.524	-0.549 \leftrightarrow -0.542 -0.539	-0.509 \leftrightarrow -0.507 -0.508	-0.524 \leftrightarrow -0.533 -0.515	-- \leftrightarrow -- --	5.7 \leftrightarrow 4.8 4.8
	3	-0.520 \leftrightarrow -0.527 -0.525	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.539	-0.515 \leftrightarrow -0.507 -0.509	-0.531 \leftrightarrow -0.530 -0.516	-- \leftrightarrow -- --	5.6 \leftrightarrow 4.9 4.4
DCM	1	-0.516 \leftrightarrow -0.521 -0.539	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.540	-0.506 \leftrightarrow -0.506 -0.507	-0.544 \leftrightarrow -0.548 -0.513	-0.222 \leftrightarrow -0.224 -0.237	5.6 \leftrightarrow 4.9 7.0
	2	-0.537 \leftrightarrow -0.534 -0.537	-0.549 \leftrightarrow -0.543 -0.540	-0.505 \leftrightarrow -0.505 -0.514	-0.534 \leftrightarrow -0.546 -0.532	-- \leftrightarrow -- --	5.1 \leftrightarrow 4.0 3.8
	3	-0.544 \leftrightarrow -0.540 -0.546	-0.544 \leftrightarrow -0.543 -0.540	-0.504 \leftrightarrow -0.505 -0.507	-0.530 \leftrightarrow -0.549 -0.527	-- \leftrightarrow -- --	5.8 \leftrightarrow 3.8 6.6
43\leftrightarrow4'3							
gas		-0.520 \leftrightarrow -0.520	-0.541 \leftrightarrow -0.539	-0.710 \leftrightarrow -0.696	-0.525 \leftrightarrow -0.522	-0.262 \leftrightarrow -0.244	3.4 \leftrightarrow 1.1
AcH	1	-0.519 \leftrightarrow -0.523	-0.541 \leftrightarrow -0.539	-0.682 \leftrightarrow -0.713	-0.522 \leftrightarrow -0.525	-0.217 \leftrightarrow -0.230	3.9 \leftrightarrow 3.5
	2	-0.546 \leftrightarrow -0.523	-0.542 \leftrightarrow -0.539	-0.681 \leftrightarrow -0.717	-0.521 \leftrightarrow -0.524	-- \leftrightarrow --	3.2 \leftrightarrow 2.3
	3	-0.518 \leftrightarrow -0.523	-0.541 \leftrightarrow -0.538	-0.687 \leftrightarrow -0.714	-0.546 \leftrightarrow -0.539	-- \leftrightarrow --	4.0 \leftrightarrow 3.5
MeCN	1	-0.519 \leftrightarrow -0.523	-0.541 \leftrightarrow -0.539	-0.680 \leftrightarrow -0.553	-0.522 \leftrightarrow -0.540	-0.231 \leftrightarrow -0.140	2.9 \leftrightarrow 1.8
	2	-0.517 \leftrightarrow -0.526	-0.541 \leftrightarrow -0.539	-0.689 \leftrightarrow -0.527	-0.529 \leftrightarrow -0.529	-- \leftrightarrow --	3.6 \leftrightarrow 7.7
	3	-0.530 \leftrightarrow -0.522	-0.539 \leftrightarrow -0.539	-0.685 \leftrightarrow -0.704	-0.519 \leftrightarrow -0.543	-- \leftrightarrow --	7.3 \leftrightarrow 2.9
Pdiox	1	-0.517 \leftrightarrow -0.526	-0.541 \leftrightarrow -0.539	-0.692 \leftrightarrow -0.741	-0.524 \leftrightarrow -0.526	-0.223 \leftrightarrow -0.268	3.3 \leftrightarrow 8.0
	2	-0.521 \leftrightarrow -0.525	-0.541 \leftrightarrow -0.539	-0.690 \leftrightarrow -0.741	-0.521 \leftrightarrow -0.525	-- \leftrightarrow --	3.1 \leftrightarrow 7.6
	3	-0.520 \leftrightarrow -0.522	-0.541 \leftrightarrow -0.540	-0.696 \leftrightarrow -0.702	-0.527 \leftrightarrow -0.524	-- \leftrightarrow --	4.1 \leftrightarrow 1.8
DCM	1	-0.540 \leftrightarrow -0.543	-0.542 \leftrightarrow -0.540	-0.546 \leftrightarrow -0.717	-0.522 \leftrightarrow -0.521	-0.153 \leftrightarrow -0.251	5.0 \leftrightarrow 5.8
	2	-0.537 \leftrightarrow -0.540	-0.543 \leftrightarrow -0.536	-0.696 \leftrightarrow -0.718	-0.517 \leftrightarrow -0.531	-- \leftrightarrow --	1.6 \leftrightarrow 8.2
	3	-0.534 \leftrightarrow -0.537	-0.542 \leftrightarrow -0.540	-0.697 \leftrightarrow -0.706	-0.527 \leftrightarrow -0.532	-- \leftrightarrow --	2.2 \leftrightarrow 2.6

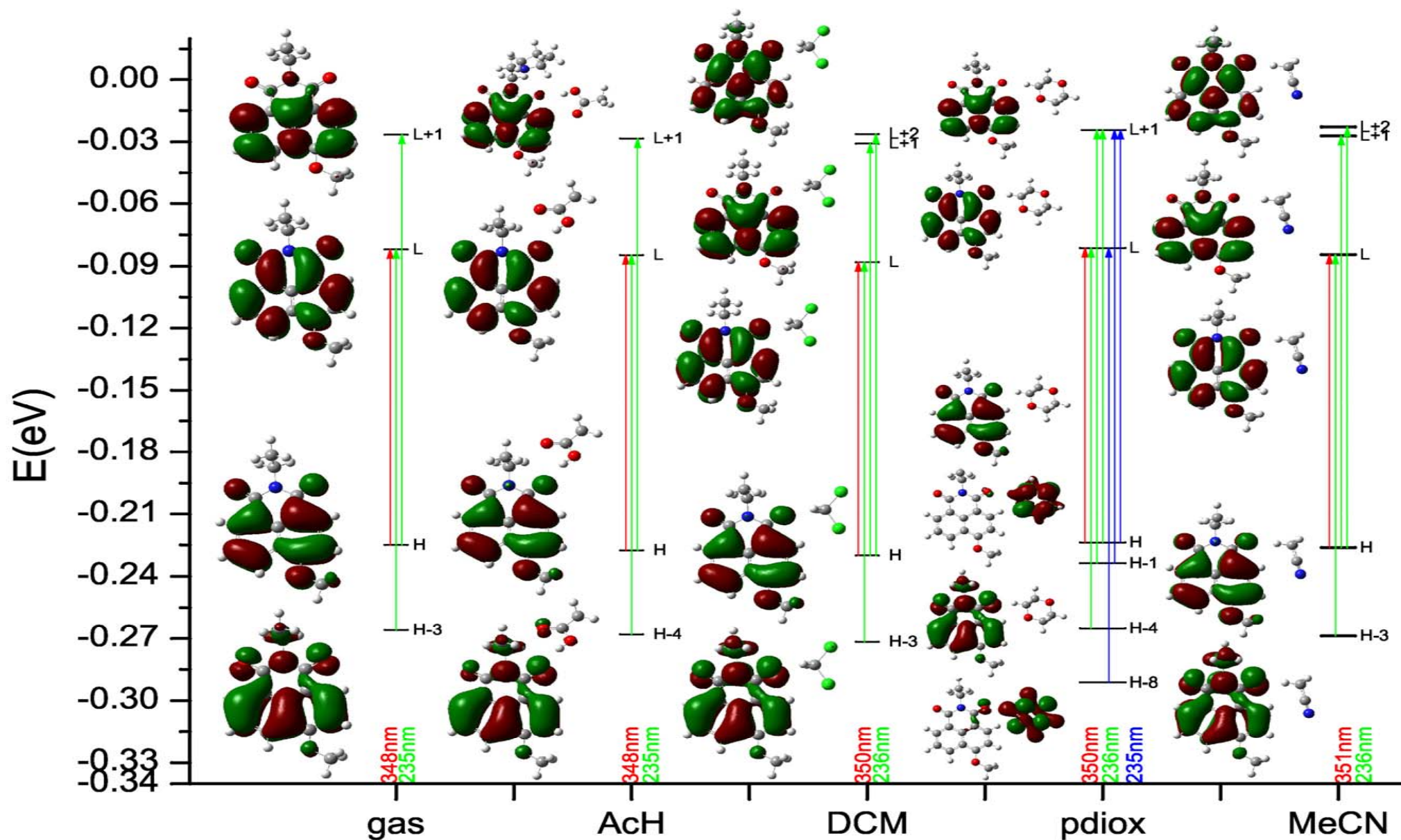


Figura 19. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 3'4.

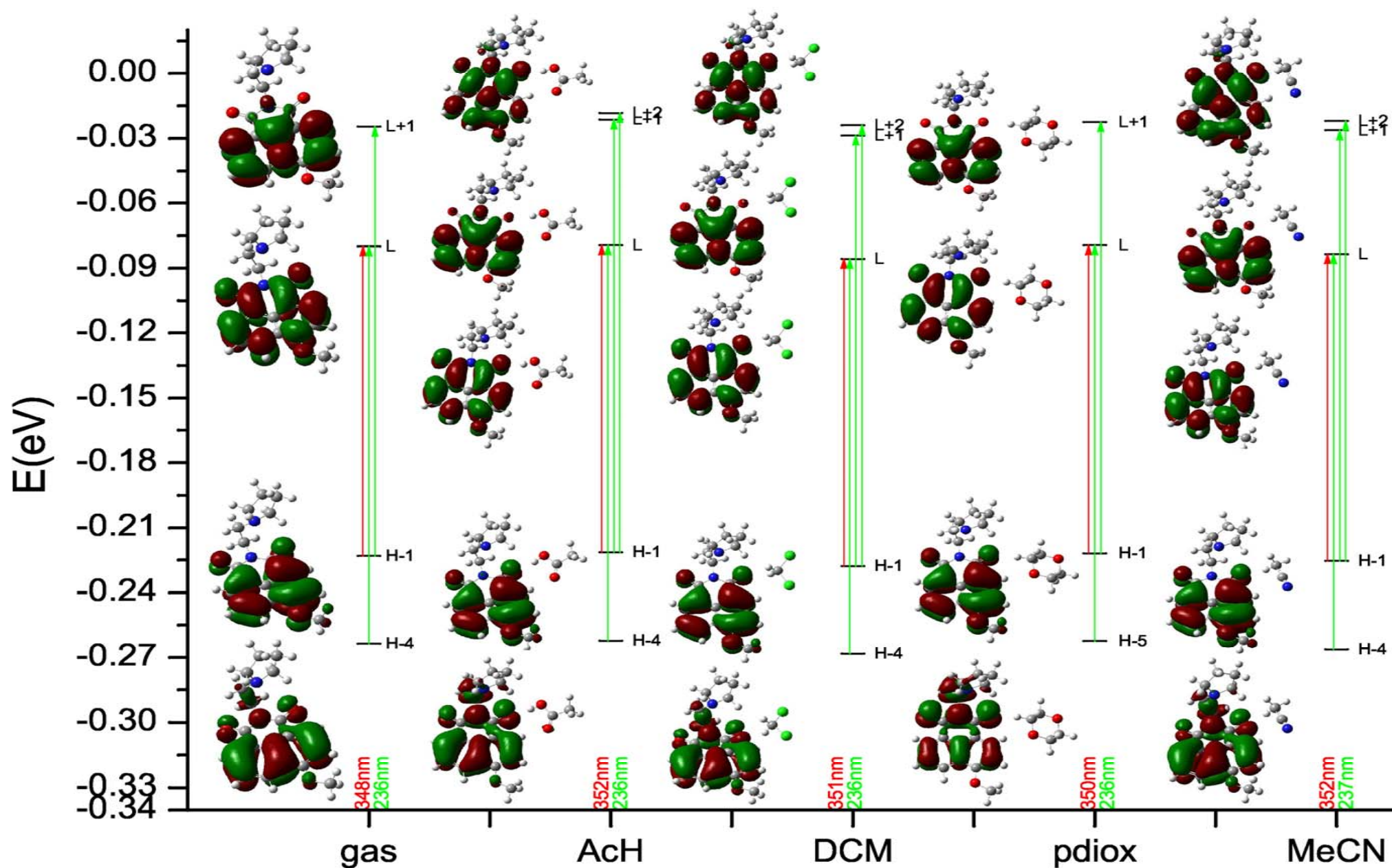


Figura 20. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 3'2.

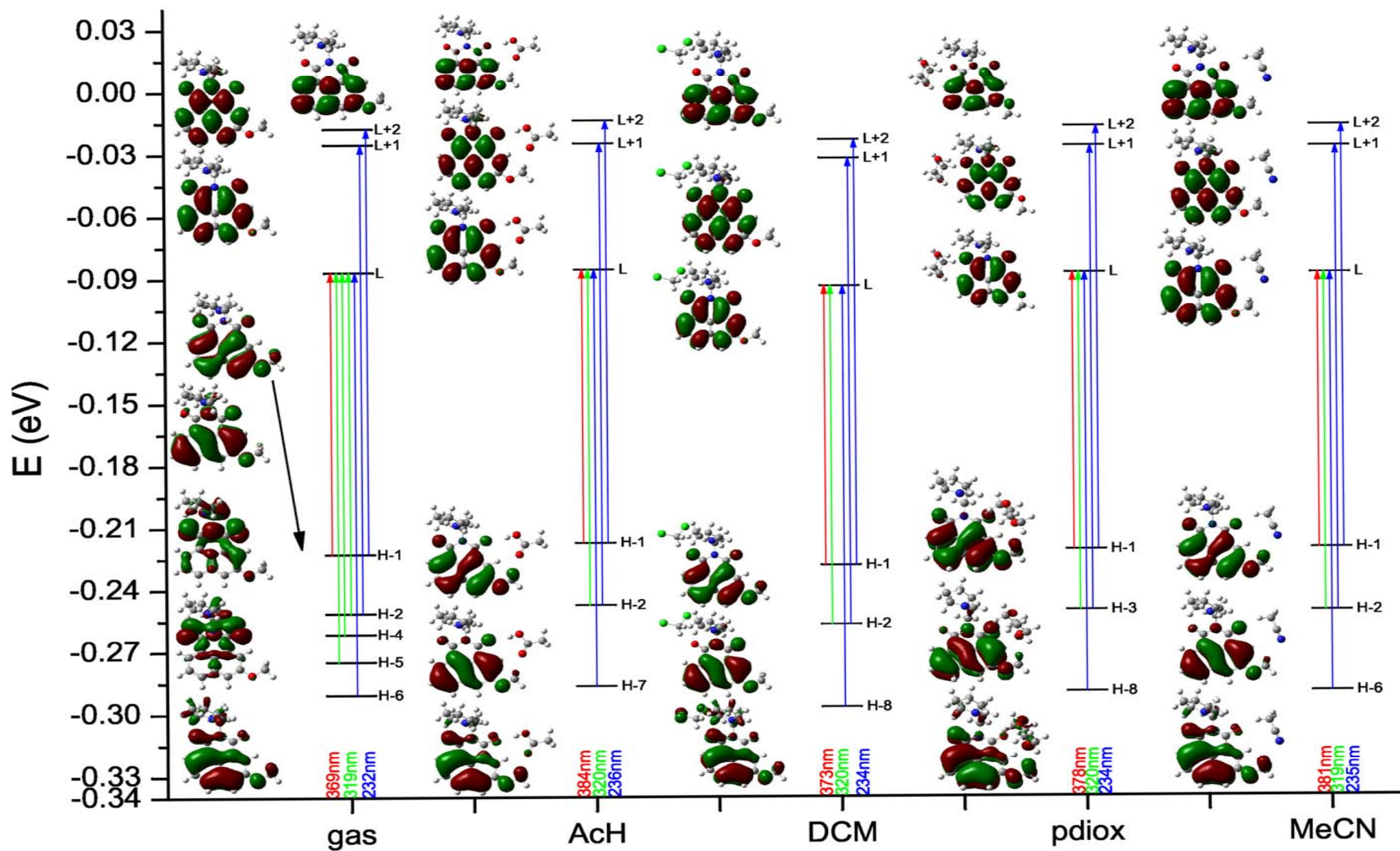


Figura 21. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 32c.

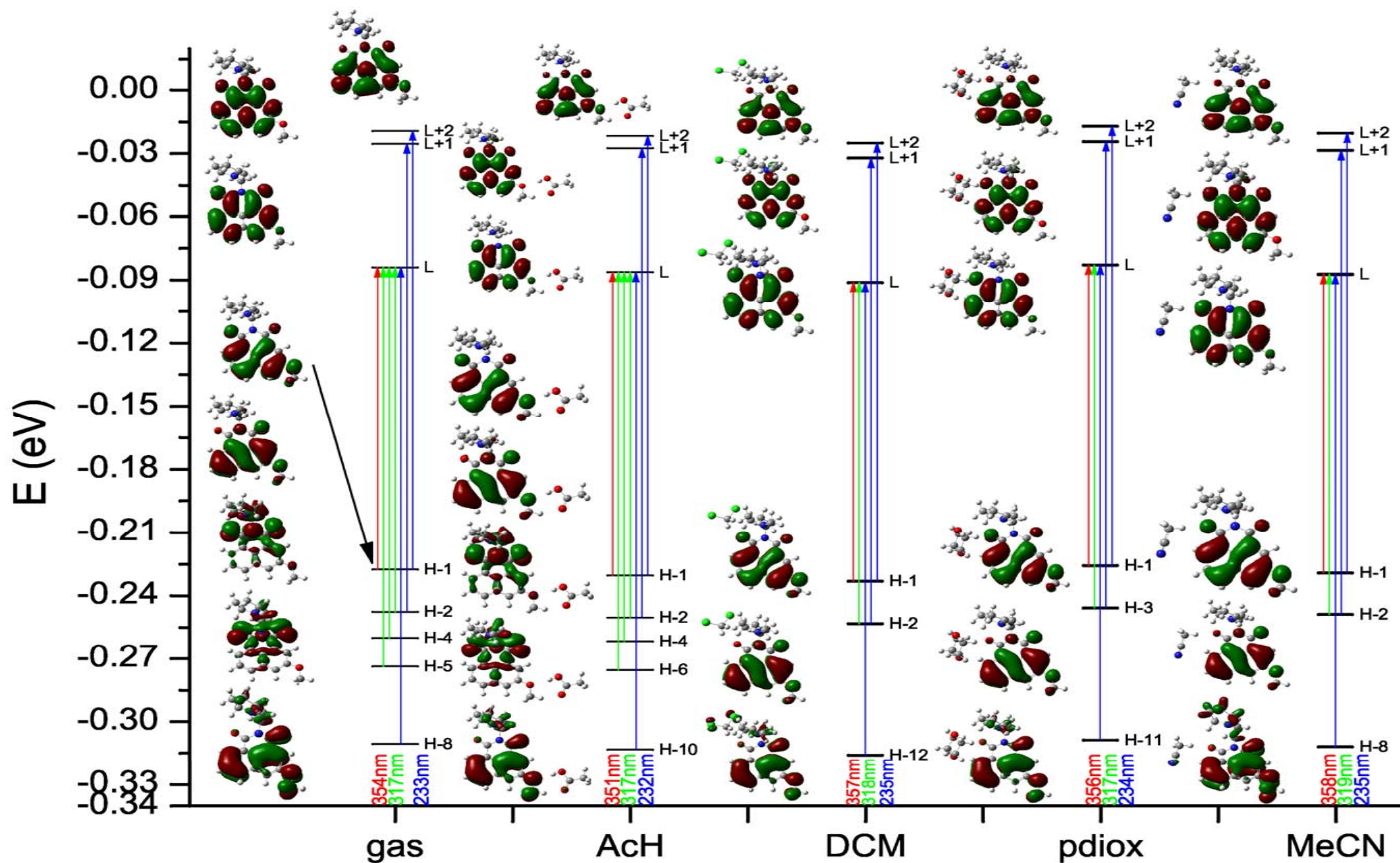


Figura 22. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 32t.

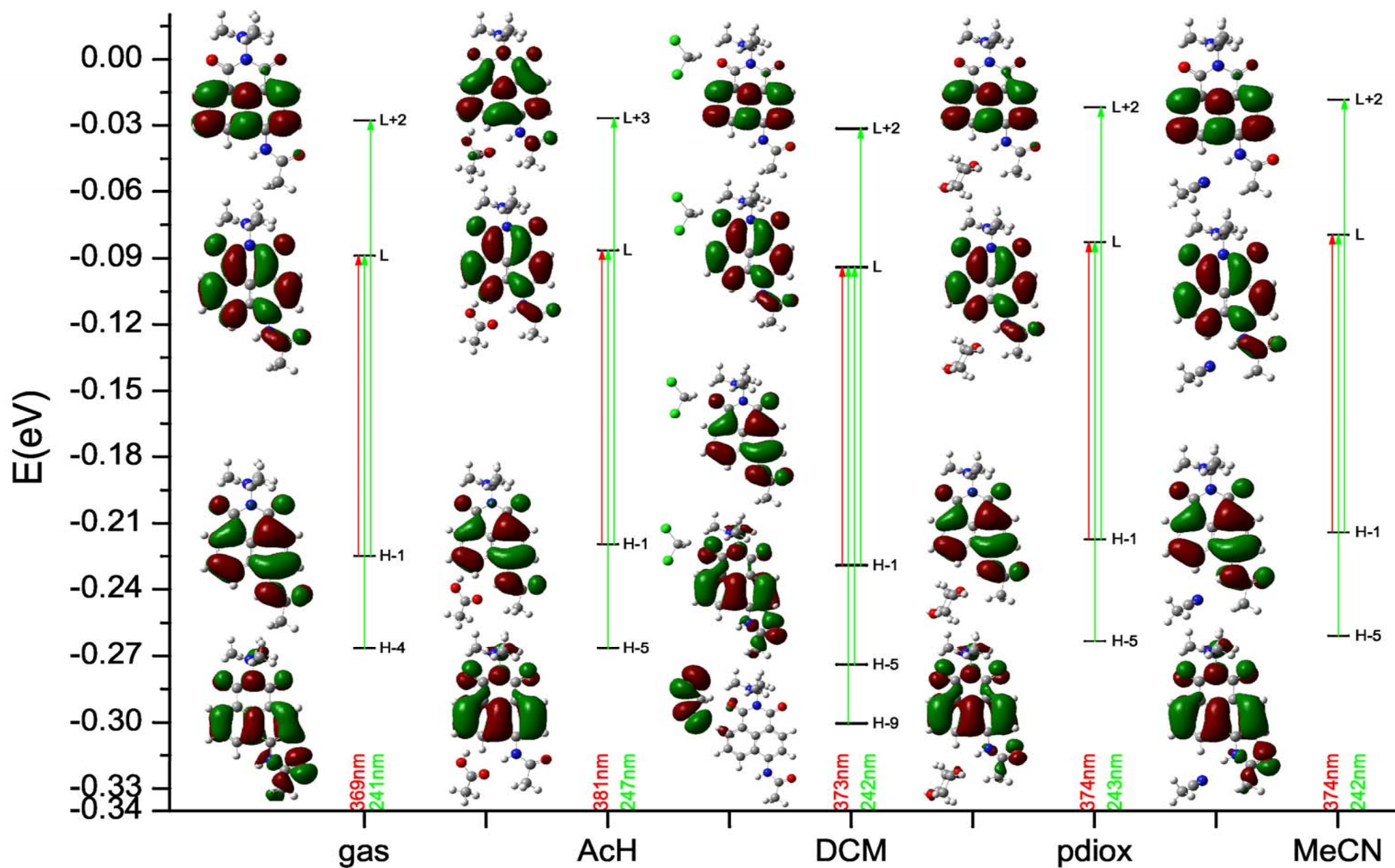


Figura 23. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 4'3i.

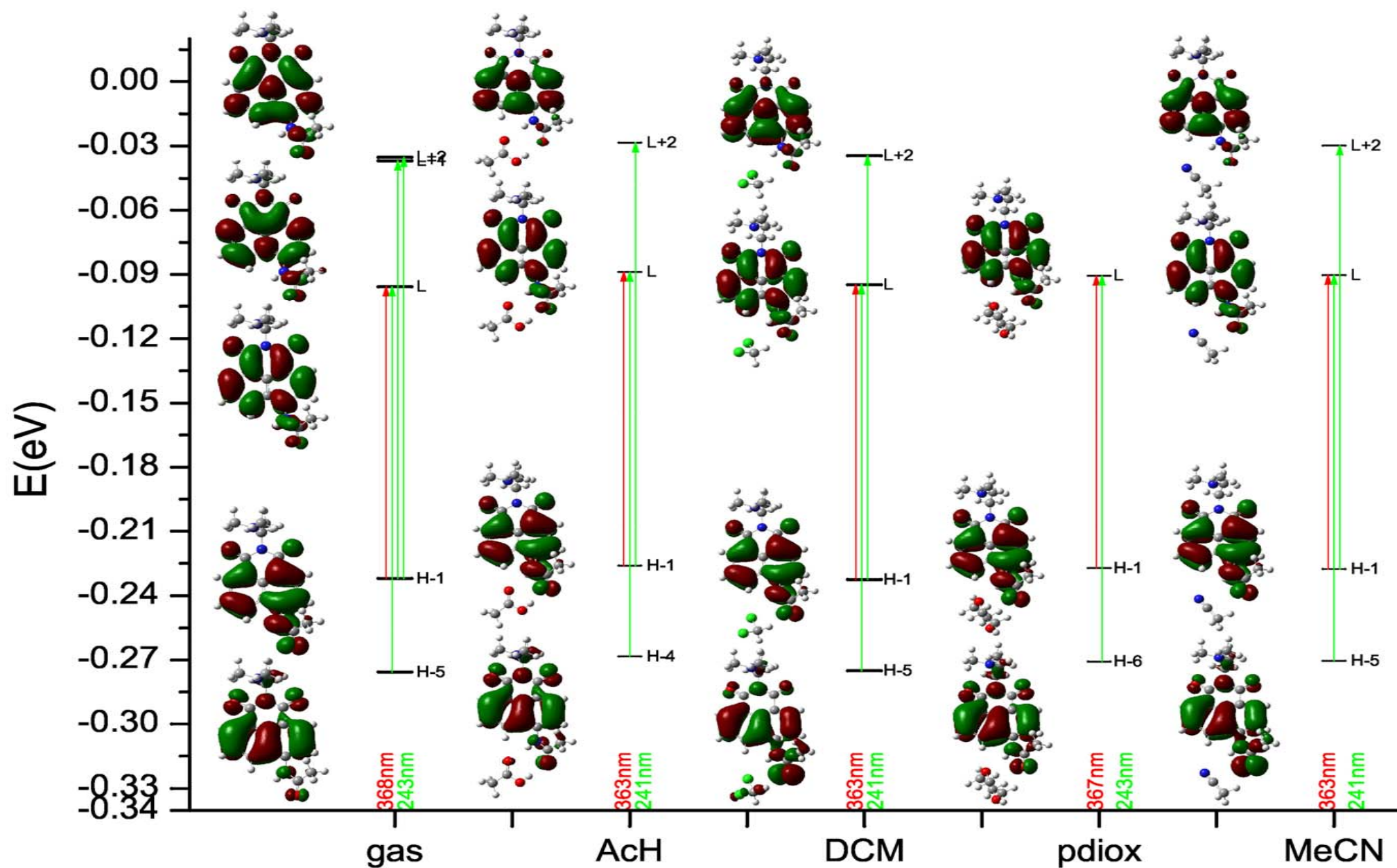


Figura 24. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 4'3o.

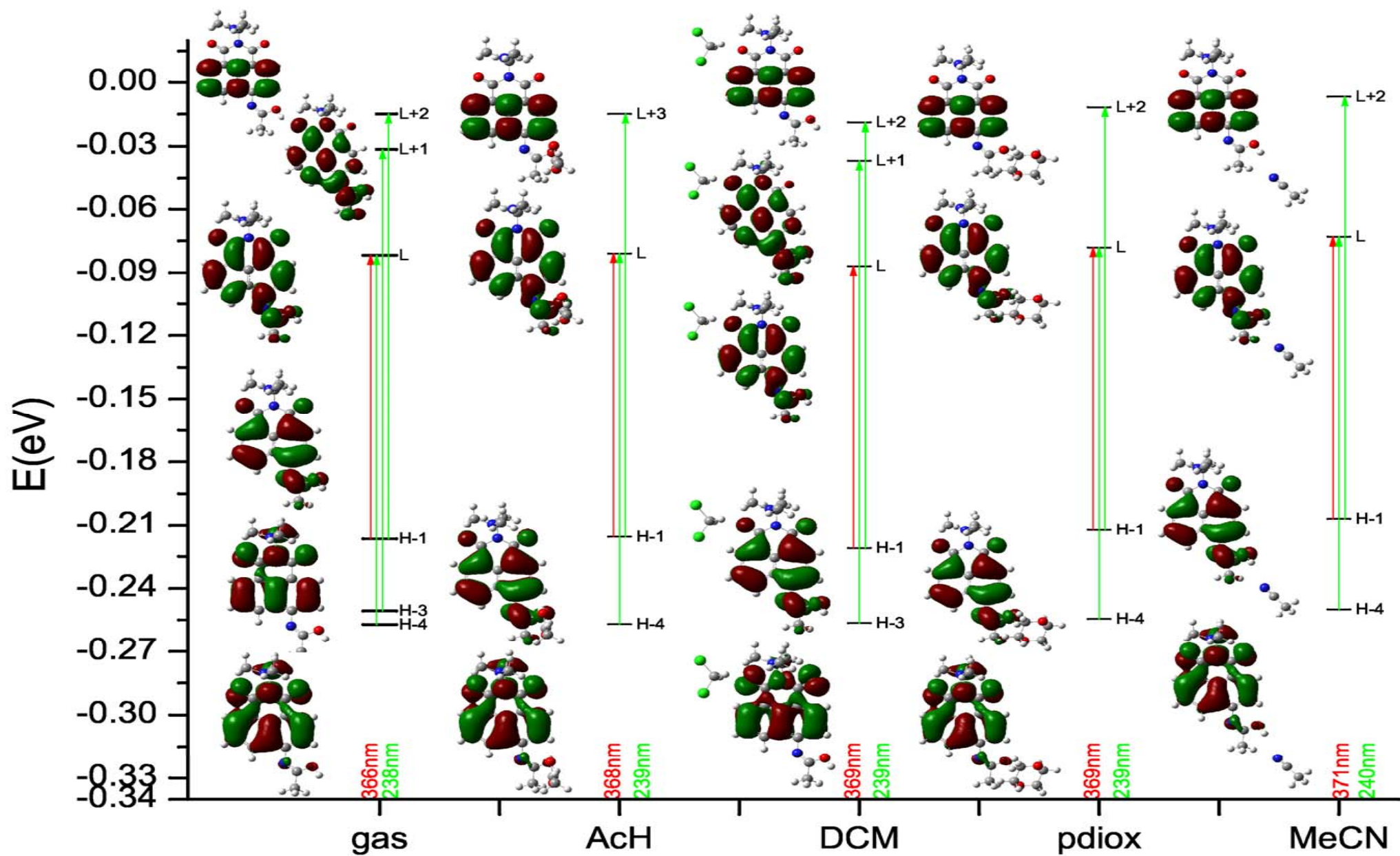


Figura 25. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 4'3iT.

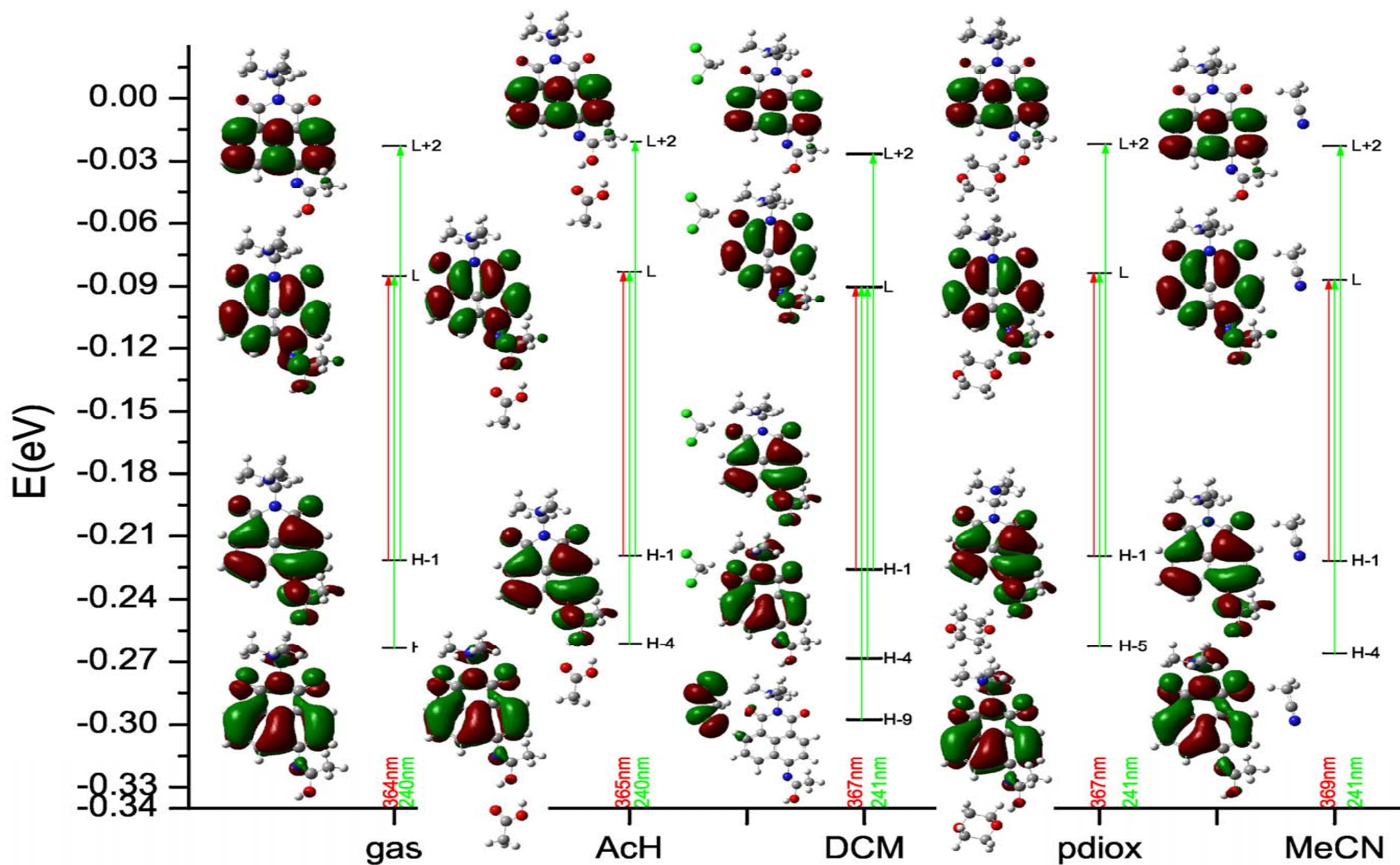


Figura 26. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 4'3oT.

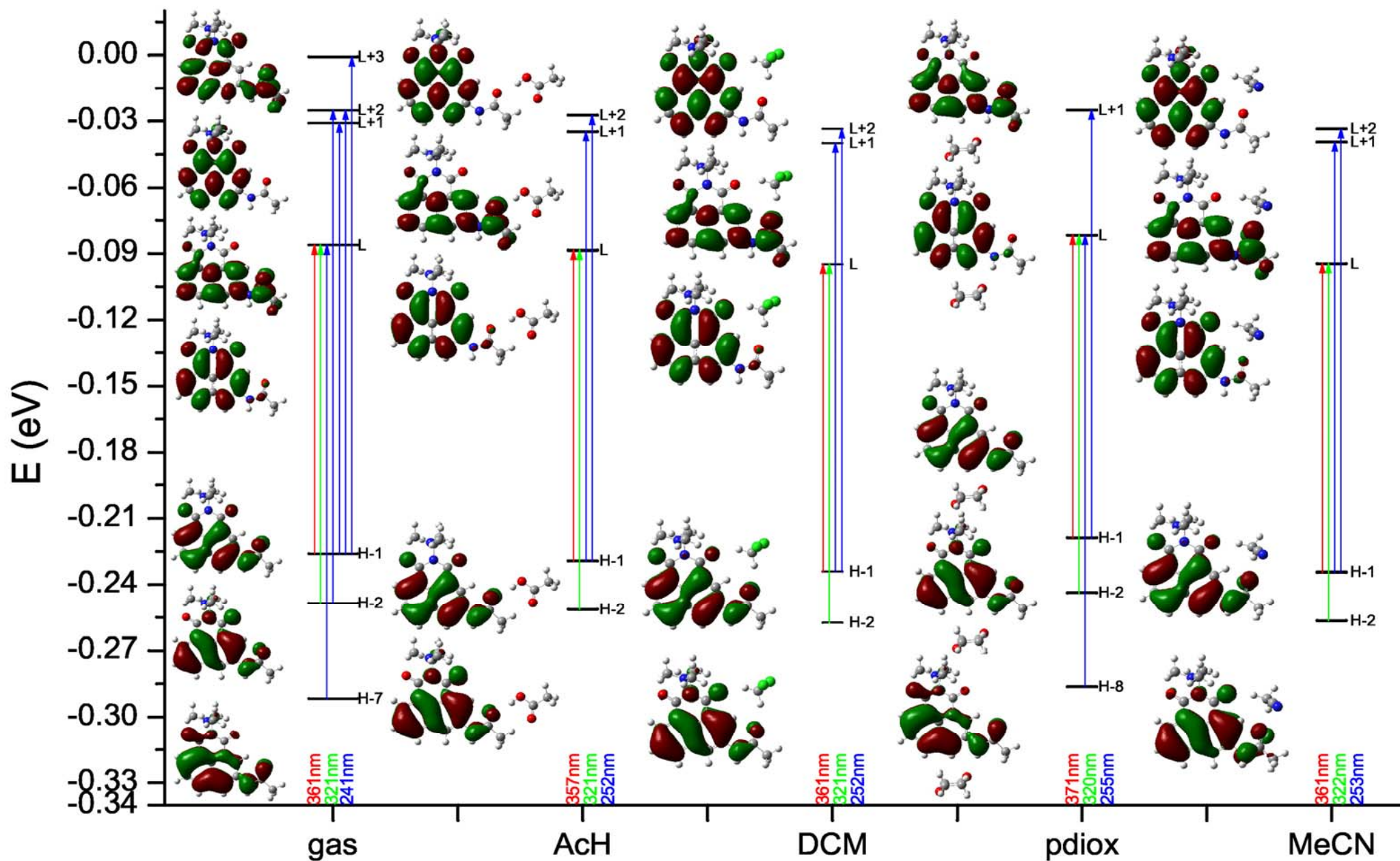


Figura 27. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 43i.

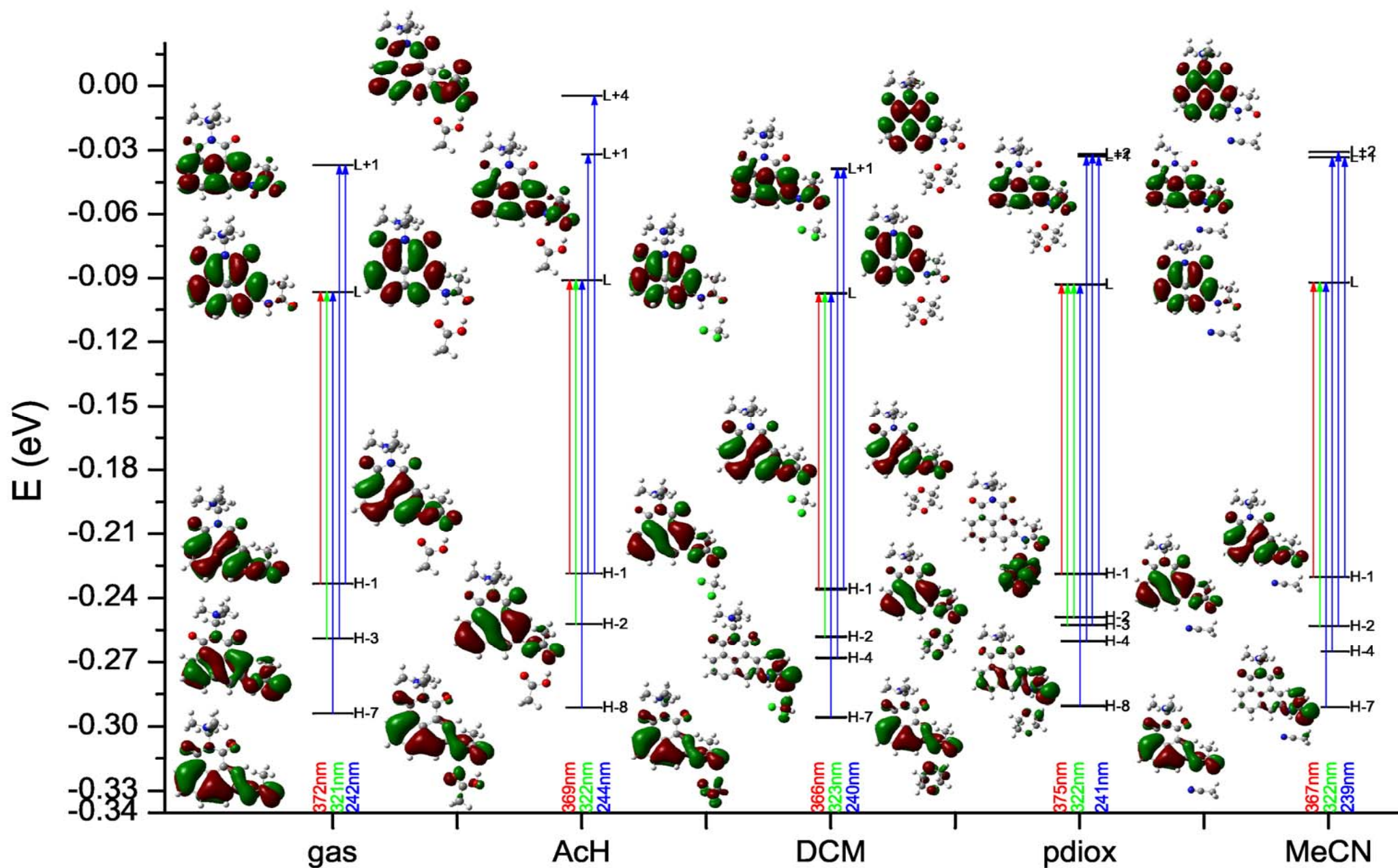


Figura 28. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 43o.

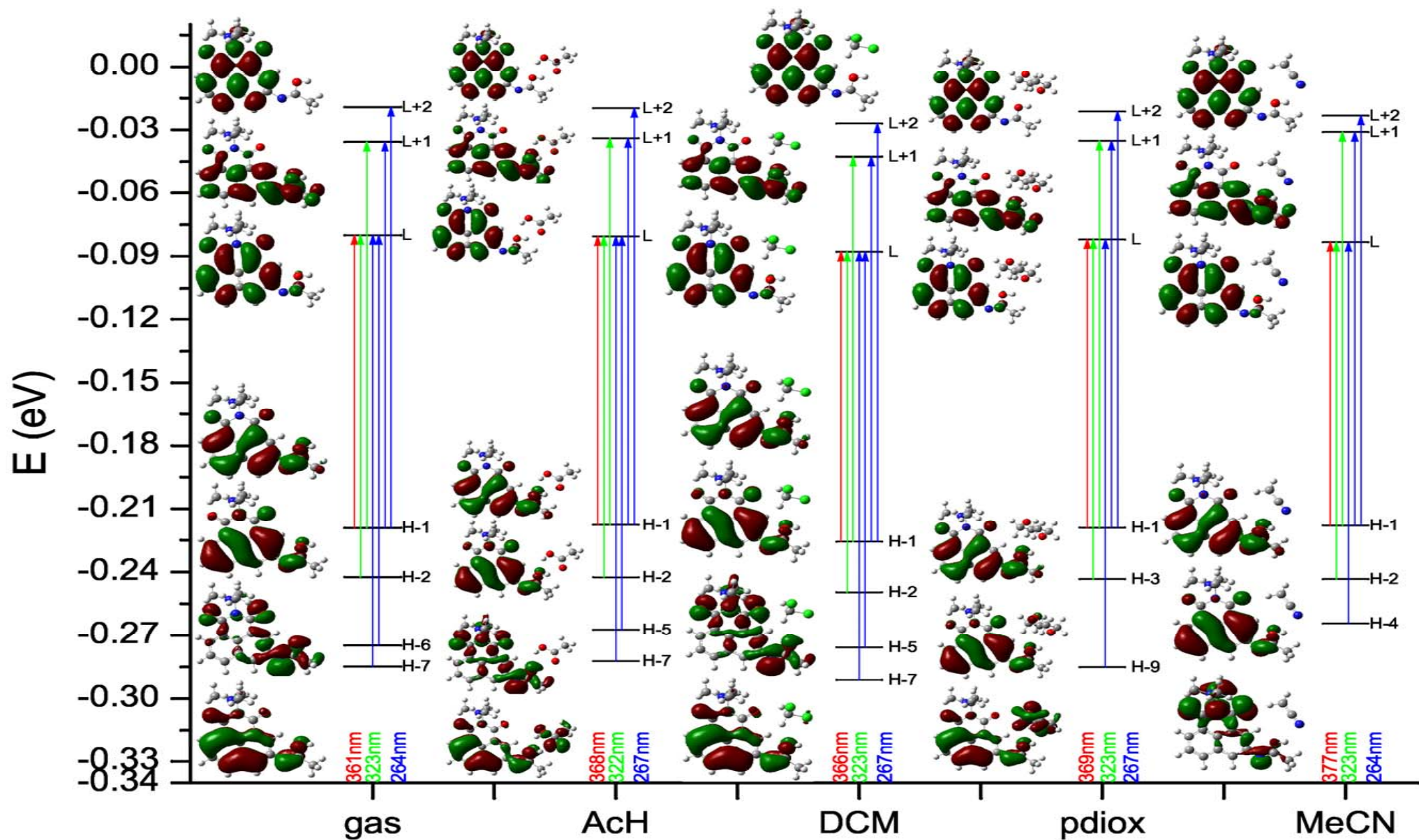


Figura 29. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 43iT.

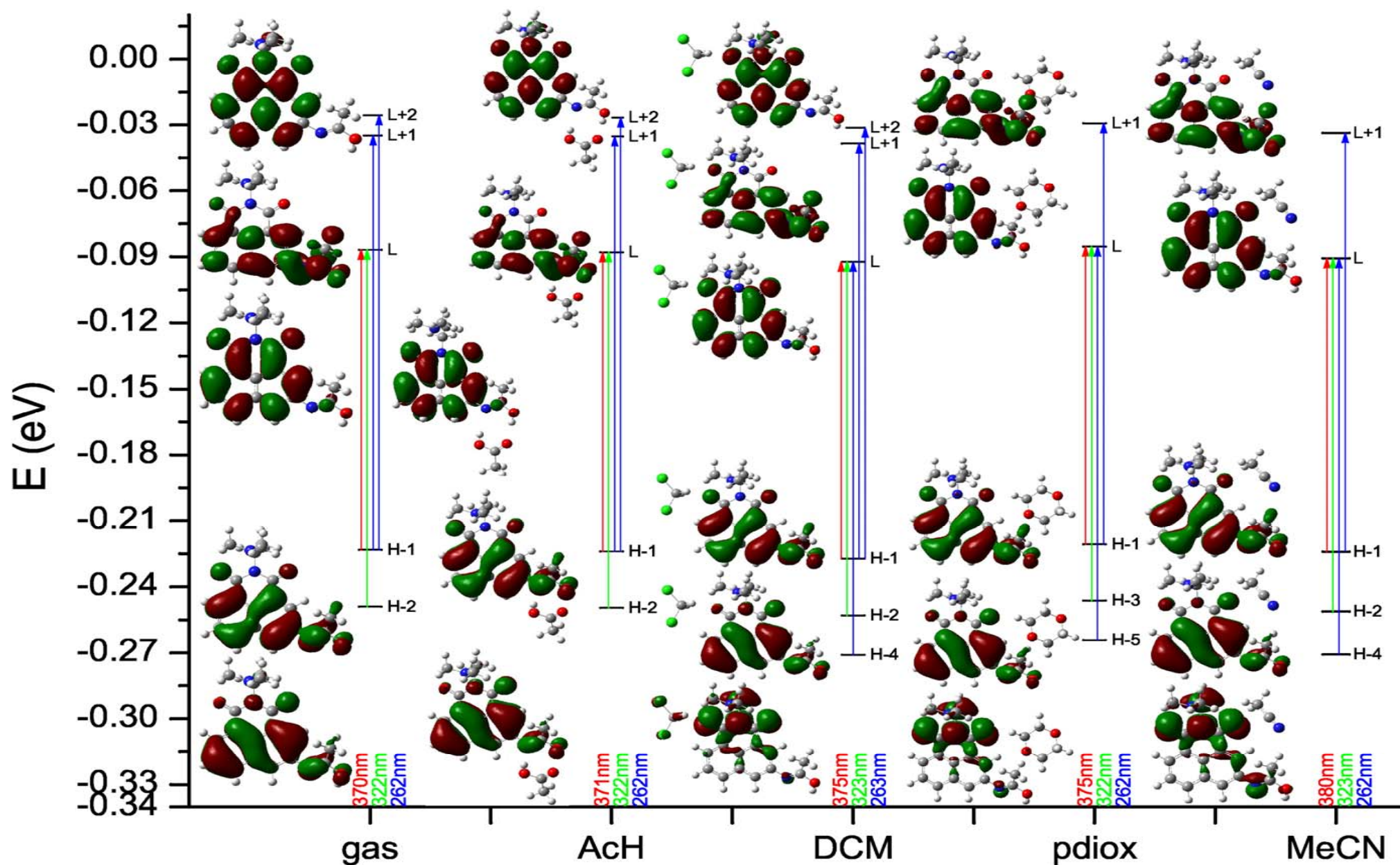


Figura 30. Orbitales frontera, sus energías y las composiciones orbitales de las transiciones verticales para la fases gas y líquidas consideradas en el compuesto 43oT.

6.5 DESCRIPTORES GLOBALES

En esta última sección se determinan otras propiedades electrónicas, a través de los descriptores globales: dureza (η), suavidad (S), polarizabilidad (α) y potencial químico (μ). Las definiciones formales ya se mencionaron anteriormente. Primero se calculan los orbitales Hartree-Fock (HF) y Kohn-Sham (KS), con los cuales se estima la bondad en la correlación lineal HF-KS. Esto permitirá usar la energía de los orbitales frontera KS con la misma fiabilidad de los HF, en los que es válido el teorema de Koopmans.

En la **Figura 31** se dan los niveles de energía correlacionando los dos primeros orbitales frontera L y H, según ambos métodos. En la **Figura 32** se ajustan linealmente todos los orbitales para cada molécula en su configuración geométrica (20). Se observa por los coeficientes de correlación R que son buenos ajustes y por tanto permite garantizar que los orbitales KS son adecuados para extrapolar los orbitales frontera LUMO y HOMO y así determinar los descriptores globales que finalmente nos darán la estimación del primer orbital virtual. En la comparación de los datos de orbitales HF y KS, los resultados son similares a otros obtenidos^[9] y puede señalarse la bondad del uso de los orbitales KS en los cuatro descriptores calculados.

En la **Figura 33**, se representan gráficamente los ajustes lineales de los descriptores η , α y μ para los orbitales HF frente a los KS. La descripción de η y μ que obtenidos por KS son claramente diferentes a los que se obtienen via orbitales HF. El conjunto de orbitales HF predice sistemas mucho más duros que KS, razón por la cual los ajustes son pobres y deben analizarse con mucho cuidado con otros datos experimentales que no se han medido. Si tomamos su definición como una medida de la aromaticidad y tenemos en cuenta que estas moléculas poseen deslocalización de carga debida a su transferencia intramolecular no es sorprendente este ajuste. Para el potencial químico se dan tres zonas de ajuste independientes en la correlación según su diferente sustitución en R₁. Este hecho es significativo si se atiende a la definición de μ como electronegatividad de Mulliken, dada la influencia del grupo amino terminal en dicha sustitución. Por otro lado es destacable el buen ajuste de α_{HF} vs α_{KS} lo que permite obtener resultados aceptables en la correlación frente al descriptor S (de tipo lineal $a \cdot S_{HF/KS} + b$).

En la **Figura 34**, donde se correlacionan las suavidades S vs $\alpha^{1/3}$ para los orbitales KS y HF, se observa la mejor correlación en los KS que el los HF dentro del aceptable margen de error de ambos cálculos. Esto indica que pueden ser usados para caracterizar el orbital LUMO a partir de dichos descriptores. Recordando:

$$\left. \begin{array}{l} S = \frac{1}{2\eta} \\ \eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \end{array} \right\} \rightarrow \epsilon_{LUMO} = \epsilon_{HOMO} + \frac{1}{S} \approx \epsilon_{HOMO} + \frac{a}{\alpha^{1/3} - b} \quad [1]$$

dónde en la última extrapolación se ha utilizado el comportamiento lineal de S vs $\alpha^{1/3}$ antes mencionado. En esta comparación, **Figura 35a**, puede observarse que la concordancia es aceptable si se prescinde de los derivados con R₂=-H y R₁ con grupo N terminal, donde las correlaciones para el LUMO, son más elusivas a la justificación de la ecuación [1]. Esto permite, **Figura 35b**, utilizar los orbitales LUMO de KS para correlacionarlos con los potenciales de semionda de reducción medidos^[10]. La correlación es aceptable si no consideramos el compuesto 1. Se han tomados los rotámeros para los compuestos 43, 4'3 y 32 más probables calculados de la **Tabla 15**.

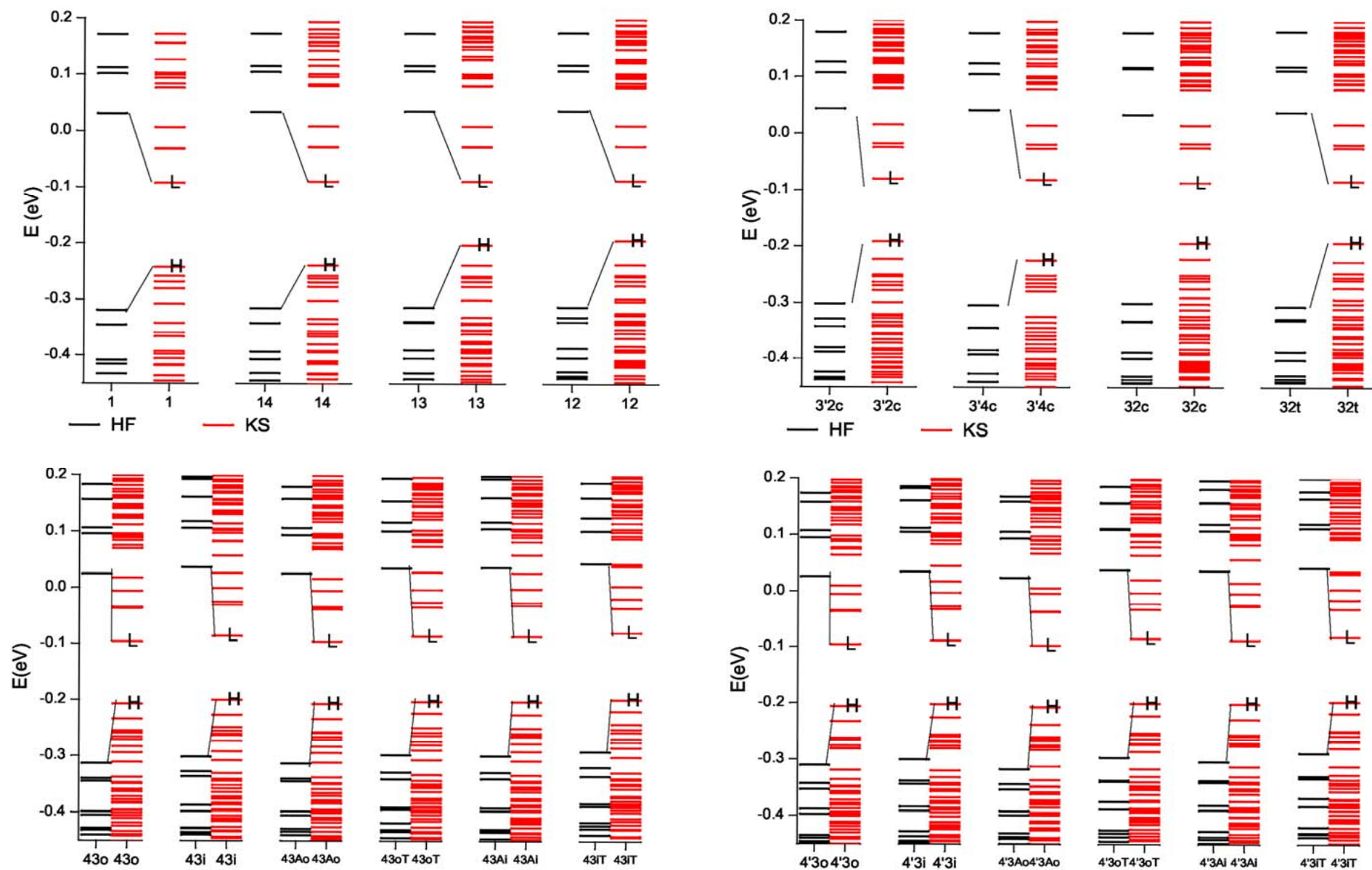


Figura 31. Niveles de energía de los orbitales frontera Hartree-Fock (HF) correlacionados con Kohn-Sham (KS) para los nueve compuestos estudiados en sus correspondientes conformaciones, rotámeros y tautómeros.

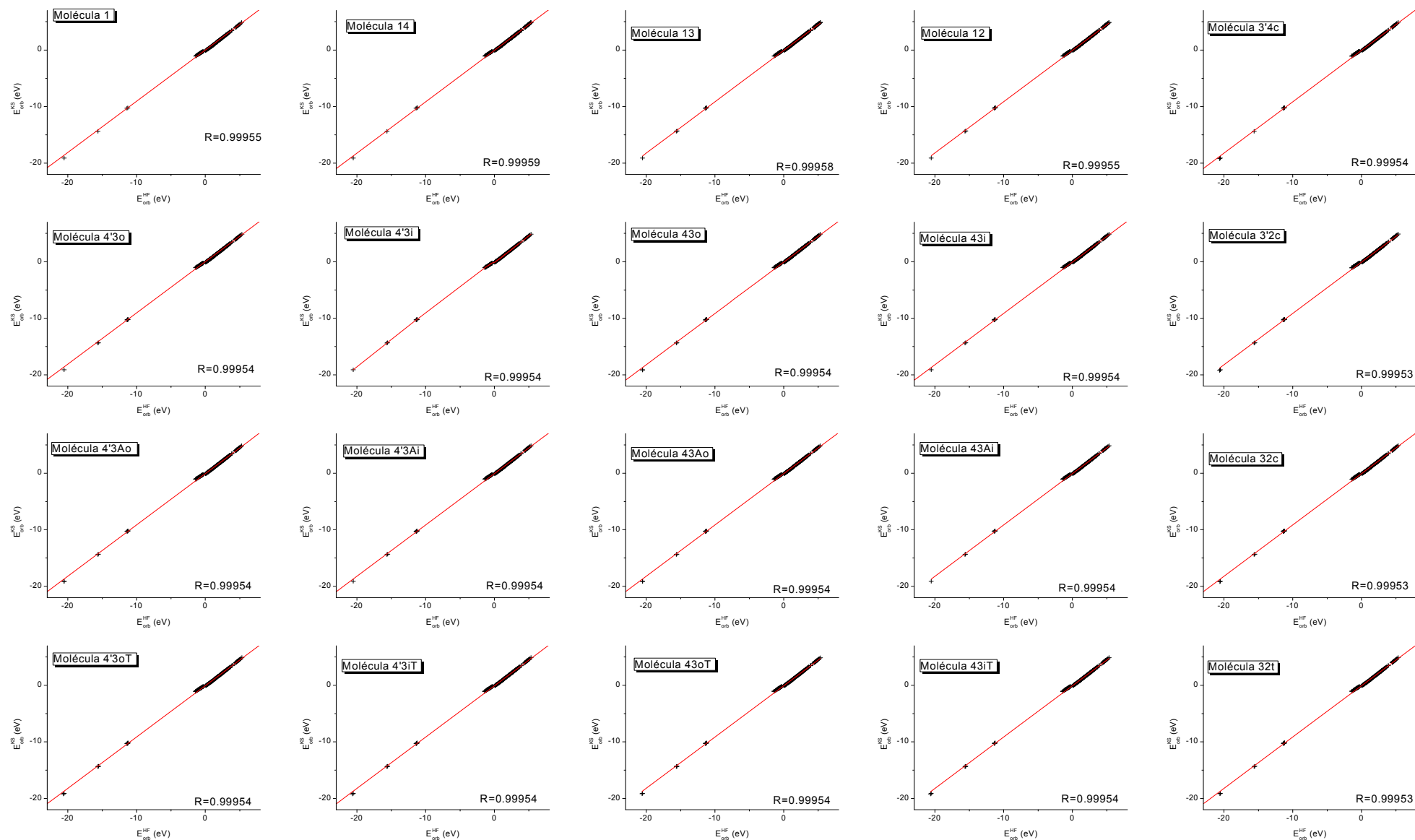


Figura 32. Ajuste lineal de los orbitales frontera HF y KS para los nueve compuestos estudiados en sus correspondientes conformaciones, rotámeros y tautómeros.

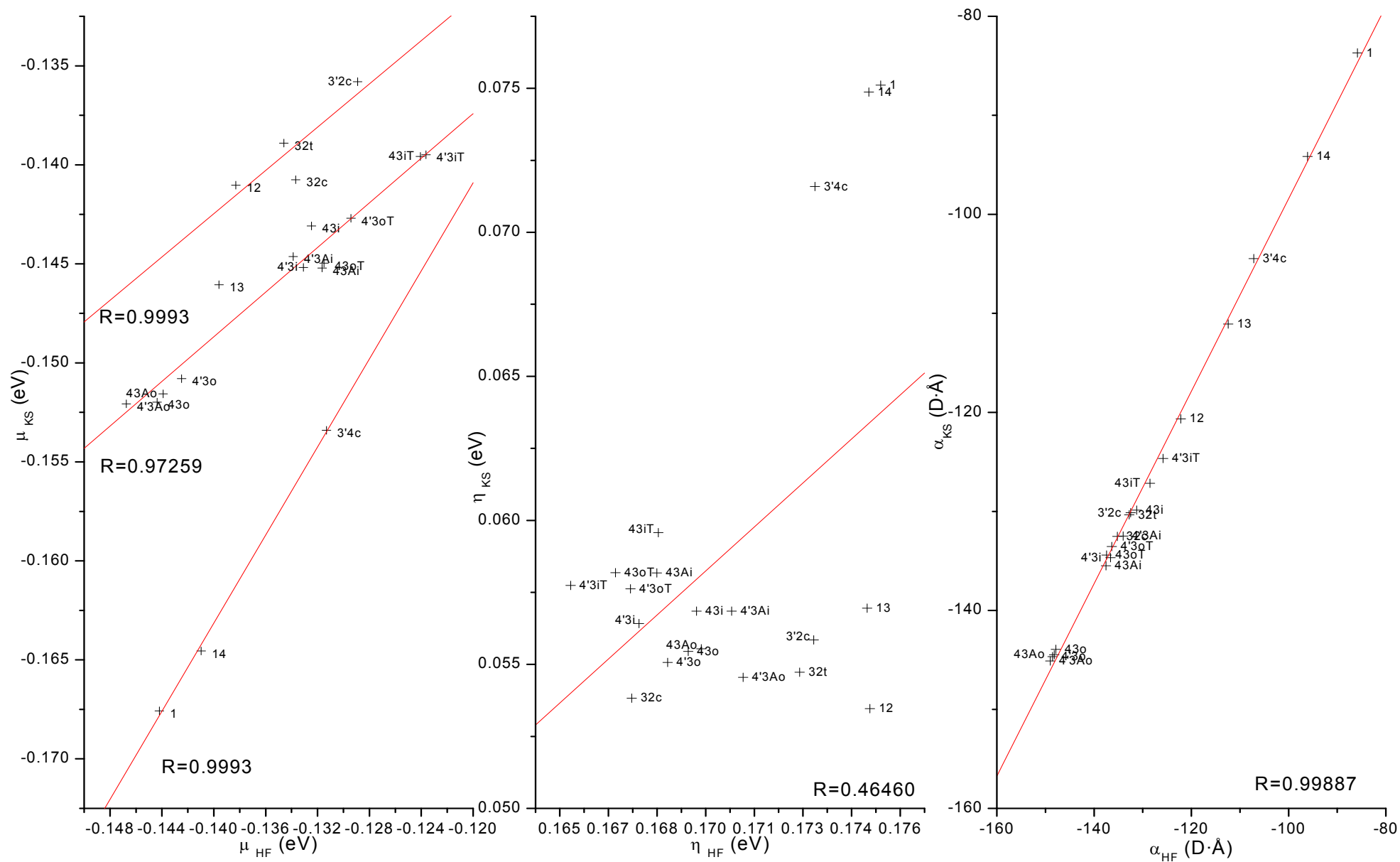


Figura 33. Ajuste lineal de los descriptores dureza (η), potencial químico (μ) y polarizabilidad (α) para HF vs KS para los nueve compuestos estudiados en sus correspondientes conformaciones, rotámeros y tautómeros.

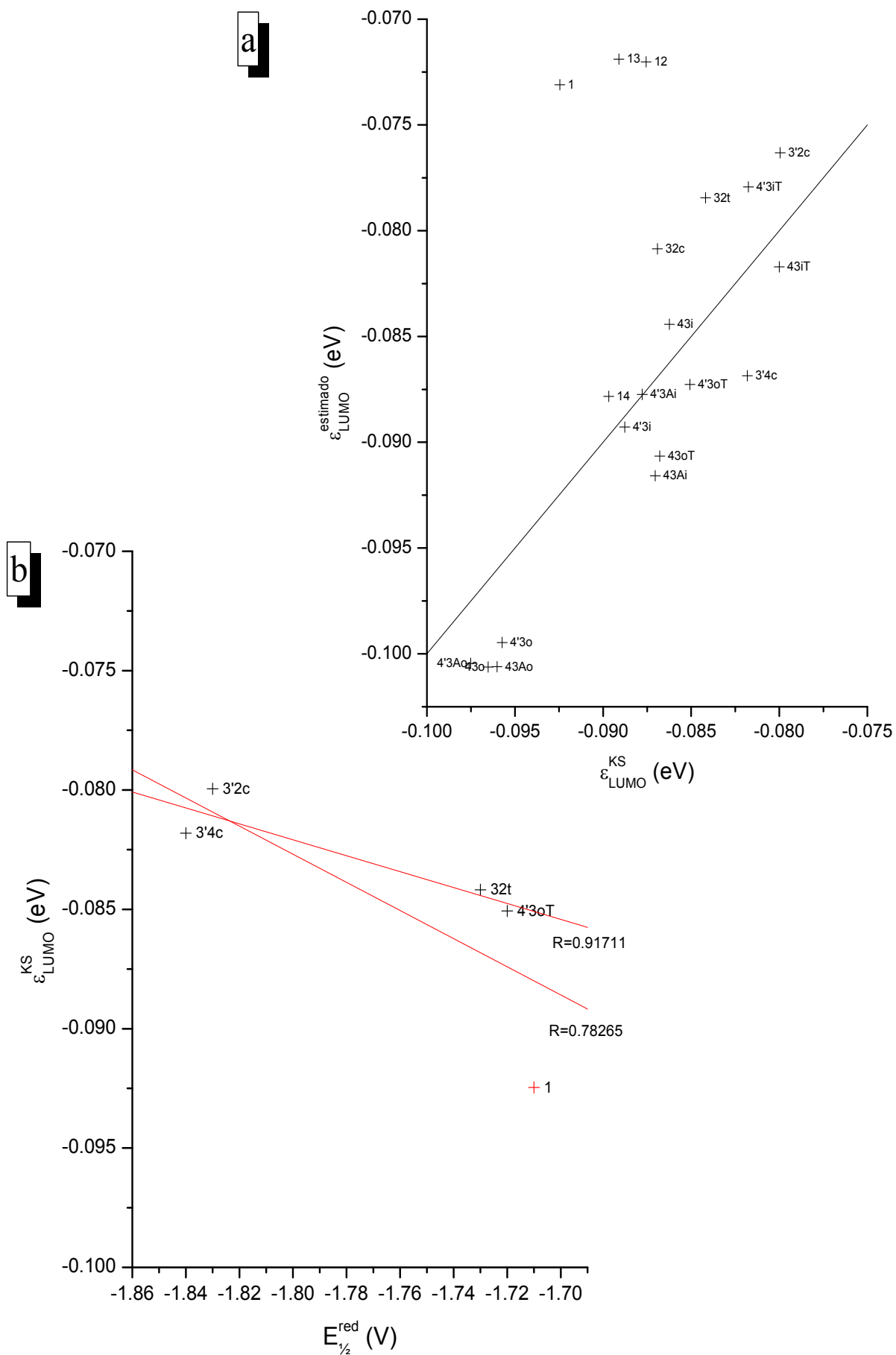


Figura 35. (a) Comparación de la energía del orbital LUMO estimada a partir de la ecuación [1] para los orbitales KS. (b) Ajuste de la energía orbital LUMO_{KS} vs $E_{1/2}^{\text{red}}$ con y sin los valores del compuesto 1.

APÉNDICE

Esta parte da la información complementaria referente a las naturalezas y series orbitales que se describen en la discusión. Se consideran como π_n la naturaleza de los orbitales tipo π con el número de planos nodales (n) que presente. También se denominan orbitales espurios aquellos en los que la naturaleza no se correlaciona con ninguna serie orbital o tiene una naturaleza extraña.

14 (Figura 10)

- La serie orbital de naturaleza ($n_O-\sigma_N$) describe la densidad electrónica que se encuentra localizada por el par libre del oxígeno y el sigma de los enlaces N-CO:

AcH	DCM	pdiox	MeCN	
(H-2)	(H-1)	(H-2)	(H-1)	$\rightarrow n_O-\sigma_N$

- La serie orbital de naturaleza ($\pi_3+\pi_O-n_N$) representa la densidad electrónica en el grupo imídico, π_O-n_N y del anillo aromático, π_3 . Es análoga a la del orbital espurio (H-2) del compuesto 1 en las fases solvatadas DCM y MeCN y al de su forma tautómera 1T en la fase DCM, aunque aparece cierta deslocalización hacia la parte del grupo imídico (π_O-n_N). La serie la siguen los siguientes solventes:

AcH	DCM	pdiox	MeCN	
(Ø)	(H-2)	(H-3)	(H-2)	$\rightarrow \pi_3+\pi_O-n_N$

13 y 12 (Figura 11 y Figura 12)

- La serie orbital de naturaleza ($n_O-\sigma_N$) del compuesto 12 indica la densidad electrónica como en el compuesto 14 (en el grupo imídico):

	AcH	DCM	pdiox	MeCN	
12:	(Ø)	(H-2)	(H-3)	(Ø)	$\rightarrow n_O-\sigma_N$

- La naturaleza ($\pi_2+imida-R_1$) de la siguiente serie orbital, parecida a la del compuesto 1 con dos planos nodales π pero involucrando densidad en el sustituyente R_1 , se correlaciona como:

	gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	naturaleza*
1:	(H-5)	(H-7)	(H-7)	(H-8)	(H-5)	$\rightarrow \pi_2+imida$
12:	(H-6)	(H-7)	(H-8)	(H-9)	(H-6)	$\rightarrow \pi_2+imida-R_1$
13:	(H-6)	(H-8)	(H-8)	(H-9)	(H-6)	$\rightarrow \pi_2+imida-[R_1(espurio)]$

(*) La influencia electrónica de los centros N y O es diferente del compuesto 1, como cabe esperar de la sustitución R_1 en los compuestos 12 y 13. En el compuesto 13 la correlación es concomitante con el compuesto 1, si se considera la distribución electrónica en R_1 como espuria

- La naturaleza (π_3 +imida) de la serie orbital dada a continuación, con tres planos nodales de tipo π , es idéntica a la del conjunto de orbitales $\{(H)\}$ que se dan en el compuesto 1 y los compuestos 12 y 13. Se correlacionan con los siguientes orbitales:

	gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN
12:	(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-2)	(H-1)
13:	(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-2)	(H-1)

- La siguiente serie orbital tiene densidad electrónica parecida al de la serie orbital ($\pi_3+\pi_{O-N}$) –que aparecía en el compuesto 14 y como espurio en los compuestos 1 y 1T– y sigue la correlación:

	AcH	DCM	MeCN
12:	(H-2)	(\emptyset)	(\emptyset)
13:	(\emptyset)	(H-4)	(H-2)

3'4c y 3'2c (Figura 19 y Figura 20)

- Las series de los orbitales mas altos ocupados, cuyas naturalezas son análogas a las que aparecen en sus compuestos 14 y 12, puede escribirse:

3'4c \leftrightarrow 3'2c

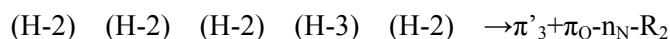
gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	naturaleza *
(H) \leftrightarrow (H-1)	(H) \leftrightarrow (H-1)	(H) \leftrightarrow (H-1)	(H) \leftrightarrow (H-1)	(H) \leftrightarrow (H-1)	$\rightarrow\pi_3$ +imida
(H-3) \leftrightarrow (H-4)	(H-4) \leftrightarrow (H-4)	(H-3) \leftrightarrow (H-4)	(H-4) \leftrightarrow (\emptyset)	(H-3) \leftrightarrow (H-4)	$\rightarrow\pi_2+\pi_{O-N}$

(*) Se indica la naturaleza de las series orbitales de sus homólogos, pues debido a la influencia del enlace C-R₂, aparece densidad localizada en el heteroátomo de este sustituyente. Esto hace que para el orbital π_3 +imida (del compuesto 14 y 12) produzca un plano nodal π más. Conviene resaltar que pudiera parecer que la correlación en p-dioxano es (H-5). Pero por el número de planos nodales, su naturaleza es $\pi_3+\pi_{O-N}$.

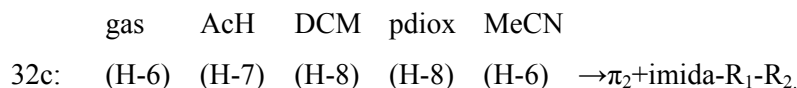
32c y 32t (Figura 21 y Figura 22)

- Los dos primeros orbitales mas altos ocupados forman series orbitales con naturalezas completamente diferentes a los observados en su homólogo 12 y a los de posición 4. Puede decirse que una de estas series derivan de la mayor localización en los lóbulos de igual signo en la de naturaleza (π_3 +imida) o en el caso de la otra serie a una mayor deslocalización en los carbonos adyacentes del anillo aromático próximos al lóbulo central en el de naturaleza ($\pi_3+\pi_{O-N}$). Las series, que se nombraran con primas respecto a su precursora en el derivado 12, son indistintamente para los rotameros {c,t}:

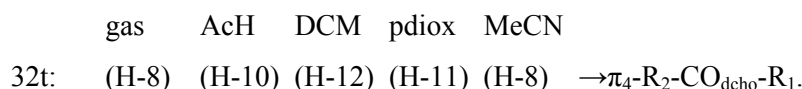
gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	naturaleza
(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-1)	$\rightarrow\pi'_3$ +imida-R ₂



- Una serie orbital ($\pi_2 + \text{imida} - R_1 - R_2$) tiene naturaleza parecida al ($\pi_2 + \text{imida} - R_1$) del compuesto homólogo 12, añade además densidad electrónica en el R_2 y esta más localizada hacia el O_{izdo} como consecuencia de la posición simetría del sustituyente en el anillo aromático, R_2 . Este orbital no está presente en el compuesto 32t ni en los homólogos en posición cuatro. Sigue la siguiente correlación:

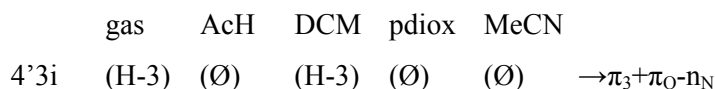


- La serie orbital ($\pi_4 - R_2 - CO_{\text{dcho}} - R_1$) para el compuesto 32t son los últimos orbitales ocupados de más baja energía en cada solvente que tiene cierta deslocalización en CO_{dcho} y en la parte alifática de sustituyente R_1 , la parte no N terminal, y la del grupo R_2 . La serie con cuatro planos nodales π , es:



4'3oT y 4'3iT (Figura 25 y Figura 26)

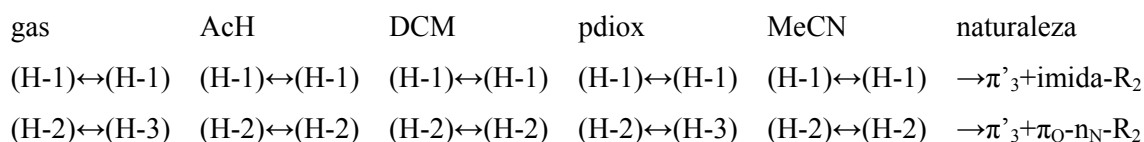
- Hay dos casos donde la naturaleza de la serie orbital es del tipo ($\pi_3 + \pi_{O-N_N}$), que también aparecía en su homólogo con el mismo R_1 , el compuesto 13:



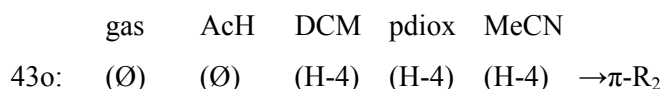
43i y 43o (Figura 27 y Figura 28)

- Las series de los dos primeros orbitales ocupados –de la misma manera que ocurre con los rotámeros de $R_2 = -OMe(3)$ – tienen naturalezas que siguen la siguiente correlación:

43i ↔ 43o



- La serie orbital –de tipo $\pi - R_2$, por la densidad electrónica de tipo π en dicho grupo– se correlaciona en algunas las fases estudiadas y no aparece en su homólogo 43i:



- La serie orbital del tipo π_2 +imida- R_1 - R_2 –que también aparecía en el compuesto 32c pero sin densidad en R_1 – tiene distribución electrónica π del naftaleno, en R_2 y una ligera contribución en la imida con deslocalización hacia CO izdo, sigue la correlación:

	gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	naturaleza*
43i:	(H-7)	(Ø)	(Ø)	(H-8)	(Ø)	$\rightarrow \pi_2$ +imida- R_2 .
43o:	(H-7)	(H-8)	(H-7)	(H-8)	(H-7)	$\rightarrow \pi_2$ +imida- R_2 .

(*) En la serie de 43o, el orbital π_2 +imida- R_2 es menos densa en la zona π pero puede extrapolarse en su naturaleza.

43oT y 43iT (Figura 29 y Figura 30)

- Las series de los dos primeros orbitales ocupados –como ocurre con los rotámeros de R_2 =-NHCOMe(3) y -OMe(3)– siguen las correlaciones siguientes, indistintamente para las configuraciones {oT, iT}:

	gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	naturaleza
(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-1)	(H-1)	$\rightarrow \pi'_3$ +imida- R_2
(H-2)	(H-2)	(H-2)	(H-3)	(H-2)	(H-2)	$\rightarrow \pi'_3$ + π_{O-N} - R_2

- Se consideran dos series orbitales cuyas naturalezas poseen densidades electrónicas en los pares libres de la imida (n_O - n_N) o con la simetría π (π_{O-N}), ambas con una espuria deslocalización de la densidad electrónica de R_2 . Estas series orbitales no se daban en sus homólogos no tautoméricos. Las series son:

	gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	
43iT:	(H-6)	(H-5)	(H-5)	(Ø)	(Ø)	$\rightarrow n_O$ - n_N
					(H-4)	$\rightarrow \pi_{O-N}$
43oT:	(Ø)	(Ø)	(H-4)	(H-5)	(H-4)	$\rightarrow \pi_{O-N}$

- La última serie orbital que toma el conjunto de los últimos orbitales ocupados en cada solvente e implica solo al 43iT, es de naturaleza (π_2 +imida- R_2) y aparecía en 43o y 43i. Aquí esta menos localizado en la parte imídica y en algún caso en menor extensión en la parte π_2 . Sigue la serie:

	gas	AcH	DCM	pdiox	MeCN	
43iT:	(H-7)	(H-7)*	(H-7)	(H-9)*	(Ø)	$\rightarrow \pi_2$ +imida- R_2

(*) el orbital π_2 +imida- R_2 es menos densa en la zona π e involucra al solvente.

REFERENCIAS

- [1] M.P. Repasky, J. Chandrasekhar y W.L. Jorgensen; *J. Comp. Chem* 23, 1601–1622, **(2002)**. En esta referencia solo son parametrizados los elementos C, H, N y O.
- [2] E. Martín , J.L.Gu. Coronado, J.J. Camacho y A. Pardo; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 175(1), 1-7, **(2005)** y referencias dentro de él.
- [3] L.A. Montero, J. Molina y J. Fabian; *Int. J. Quantum Chem.* 79(1), 8-16, **(2000)**.
- [4] A. Pardo, J. Campanario, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, D. Reyman y E. Martín; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 166, 463, **(1988)**. Si bien estos cálculos se refieren a metodología CNDO/S.
- [5] L.D. Patsenker y Y.Ye. Artyukhova; *J. Mol. Struct.* 655, 311-320, **(2003)**.
- [6] V.A. de la Peña O'shea, A. Pardo y J.M.L. Poyato; *Int. J. Quantum Chem.* 91, 446-450, **(2003)**.
- [7] J.L.Gu. Coronado, E. Martín, L.A. Montero, J.L.G. Fierro y J.M. García de la Vega; *J. Phys. Chem. A*, 111(39), 9724-9732, **(2007)**.
- [8] A. Pardo, E. Martín, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, J.M. Guerra, R. Weigand, J.M.F. Braña, J.M. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 48(2-3), 259, **(1989)**.
- [9] J. Zevallos y A. Toro-Labbé; *J. Chil. Chem. Soc.* 48(4), **(2004)**.
- [10] (a) E. Martín , J.L.Gu. Coronado, J.J. Camacho y A. Pardo; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 175(1), 1-7, **(2005)**. (b) E. Martín y R. Weigand; *Chem. Phys. Lett.* 288(1), 52-58, **(1998)**.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONS

EXPERIMENTALES

1. Todos los compuestos estudiados en los cuatro solventes presentan absorción en el UVC que pueden dividirse en tres zonas centradas en torno a $\sim 210\text{nm}$ (UVC-I), $\sim 230\text{nm}$ (UVC-II) y $\sim 250\text{nm}$ (UVC-III). Estas bandas en el UVC son sensibles al tipo de compuestos y solvente dando grandes coeficientes de extinción molar ($\log \varepsilon \sim 4.2-4.6$) que corresponden a transiciones de tipo $\pi-\pi^*$; los umbrales de absorción y hombros se asignan a transiciones de tipo $n-\pi^*$ o mezclas con las $\pi-\pi^*$.
2. La absorción en el UVA-VIS depende del sustituyente en R_2 (tipo y posición). Todos estos derivados tienen una banda en el VIS (tipo $\pi-\pi^*$) y los de posición tres otra banda adicional en UVA análoga a la única observada en el compuesto 1. La banda UVA (UVA-I tipo $\pi-\pi^*$) del compuesto 1 está formada por dos máximos ($\sim 330\text{nm}$, $\sim 345\text{nm}$) asociados por espectroscopía XPS a la forma normal y su tautómera, con un hombro más al azul (UVA-II, $\sim 320\text{nm}$, tipo $n-\pi^*$). Los compuestos sustituidos en posición 3 dan un único máximo en UVA-I con el mismo hombro en UVA-II. La banda en el VIS no cambia ($\sim 365\text{nm}$) con el solvente utilizado para el compuesto 4'3. El resto de los derivados (43, 3'2, 3'4 y 32) tiene cambios pequeños en esta banda, dependientes del solvente.
3. Todos los espectros de fluorescencia son imagen especular de sus correspondientes absorciones (sin fluorescencia dual y preservando las geometrías en el estado fundamental y excitado) mostrando desplazamientos batocrómicos en el orden: p-dioxano \rightarrow DCM \rightarrow MeCN, en progresión inversa

EXPERIMENTALS

1. All studied compounds in four solvents show UVC absorption that can be divided in three regions around $\sim 210\text{nm}$ (UVC-I), $\sim 230\text{nm}$ (UVC-II) and $\sim 250\text{nm}$ (UVC-III). These bands in the UVC are sensitive to the kind of compound and solvent giving high molar extinction coefficients ($\log \varepsilon \sim 4.2-4.6$) that match $\pi-\pi^*$ transitions. The absorption threshold and shoulders are assigned at $n-\pi^*$ kind or mix with $\pi-\pi^*$ transitions.
2. The UVA-VIS absorption depends on R_2 substituted (kind and position). All these derivatives have a band in VIS ($\pi-\pi^*$ kind) and the ones in position 3 show another additional band in UVA, which is analogous to the only one observed in compound 1. The UVA band (UVA-I, $\pi-\pi^*$ kind) of compound 1 has two maxima ($\sim 330\text{nm}$ and $\sim 345\text{nm}$) which are tied to normal form and its tautomer by XPS spectroscopy and a shoulder blue shifted (UVA-II, $\sim 320\text{nm}$, $n-\pi^*$ kind). The substituted compounds in position 3 give a maximum only in UVA-I with the same shoulder in UVA-II. The VIS band does not change ($\sim 365\text{nm}$) with the solvent used for compound 4'3. The rest of the derivatives (43, 3'2, 3'4 y 32) have small displacements in this band, in respect to this solvent.
3. All fluorescence spectra are specular images of their respective absorptions (without dual fluorescence and conserving the geometry in its fundamental and excited states), showing bathochromic shift in the following order: p-dioxan \rightarrow DCM \rightarrow MeCN reverse at dielectric

a sus constantes dieléctricas, aún más pronunciado en AcH. El compuesto 1, en todos los solventes, es el único que presenta estructura vibrónica asociada a su tautomería.

constants, more pronounced in AcH. The compound 1 is the only one that presents vibronic structure tied to its tautomerism.

4. La intensidad de fluorescencia en medio acidificado se incrementa en todas las moléculas y solventes, excepto en el 3'4 donde hay efecto hipocrómico. Los mayores incrementos se dan en los derivados con $R_2=-OMe$ y más en los de posición tres que en los de cuatro siguiendo la correlación: $32 > 3'2 > 43 > 4'3$. Sin considerar el AcH los mayores rendimientos cuánticos se han obtenido en el solvente DCM siguiendo la correlación: $3'2 \sim 3'4 > 4'3 > 32 > 1 > 43$. Los aumentos relativos de los rendimientos cuánticos al acidificar el medio siguen el orden: $MeCN > DCM > p$ -dioxano, acordes con la existencia de un efecto de transferencia de carga intramolecular en el estado excitado que se incrementa con la polaridad del solvente y se inhibe con los protones.
5. Las medidas de fotoestabilidad (120-180 min.) realizadas a los derivados en posición 4 en DCM, solvente en el que presentan rendimientos cuánticos de fluorescencia próximos a 1, muestran la correlación siguiente: $3'2 > 3'4 > 4'3$.
6. Las eficiencias láser medidas en disolución de DCM con excitación del tercer armónico del láser pulsado de Nd:YAG y potencias de 4.9 mJ/pulso indican que 3'2 es utilizable como láser de colorante (20%). El compuesto 3'4 muestra poca eficiencia (1%) aunque posee un alto rendimiento cuántico de fluorescencia. El compuesto 4'3 mostró poca estabilidad en la emisión láser, lo que puede estar relacionado con su fotoestabilidad por
4. The fluorescence intensity in acidic media increases in all molecules and solvents, apart from compound 3'4 where hypochromic effect can be observed. The highest increments are in $R_2=-OMe$ derivatives, and the ones in position 3 are more noticeable than the ones in position 4, showing the correlation: $32 > 3'2 > 43 > 4'3$. Excluding AcH solvent, the largest quantum yields have been obtained in DCM solvent showing the correlation: $3'2 \sim 3'4 > 4'3 > 32 > 1 > 43$. The relative quantum yields increase when acidifying the solutions, according to the following arrangement: $MeCN > DCM > p$ -dioxan, which agrees with the intramolecular charge transfer effect in the excited state, increases with solvent polarity and is inhibited with the protons.
5. The photostability measures (120-180 min.) for derivatives with position 4 in DCM, solvent in which the quantum yields of fluorescence are near 1, show the next arrangement: $3'2 > 3'4 > 4'3$.
6. The laser efficiencies measured in DCM solvent with excitation of the third harmonic of Nd:YAG pulse laser and powers of 4.9 mJ·pulse⁻¹, show that compound 3'2 is useful as dye laser (20%). The compound 3'4 shows scarce efficiencies (1%) although it has high quantum yields. The compound 4'3 showed little laser stability because of its photostability can be related to solvent specific interactions.

interacciones específicas del solvente.

7. Los tiempos de vida media (τ) de fluorescencia medidos para los compuestos sustituidos en posición 3, 32 y 43, presentan biexponenciales tanto en medio neutro como acidificado en p-dioxano y DCM, indicativos de la existencia de dos especies en el estado excitado; una especie asociada a un estado localmente excitado (LE) de τ entre 1-3 ns, que prevalece con la acidificación y otra especie asociada con transferencia de carga (CT) entre 5-6 ns. El compuesto 3'4, sin grupo amino en R₁, presenta un único τ en torno a 7-8 ns en ambos solventes que no se modifica con la acidificación. El compuesto 3'2 presenta una biexponencial en ambos solventes con un τ en torno a 1 ns asociada al estado LE y otro τ entre 7-8 ns asociado a un estado de CT que es la único que permanece con la acidificación. Un comportamiento análogo es seguido por el compuesto 4'3 en p-dioxano, cuyo τ en torno a 6-7 ns es el que permanece con la acidificación. En DCM este compuesto presenta una monoexponencial con un τ en torno a 7 ns que hemos asociado al tautómero el cual es modificado al acidificar, apareciendo una biexponencial con un τ en torno a 7 ns análogo al medido en medio neutro, y otro a 4.5 ns asociado a la forma del equilibrio de protonación. Estos datos confirman la existencia del efecto PET para estas moléculas con grupo amino en R₁ y la influencia del tipo de solvente en este proceso.
7. The fluorescence lifetime (τ) measurements for the compounds substituted in position 3, 32 and 43, show biexponentials, both neutral and acidic media in p-dioxan and DCM, indicating the existence of two specimens in the excited state; one of them is tied to locally excited (LE) state between 1-3 ns, which is maintained with the acidification, and the other one tied to Charge Transfer (CT) state between 5-6 ns. The compound in 3'4, without amine group in R₁, shows only one τ around 7-8 ns in both solvents, and it is not modified with the acidification. The compound 3'2, in both solvents, presents a biexponential with τ about 1 ns for LE state and another one around 7-8 ns for CT which stays with acidification. Compound 4'3 shows a similar behaviour in p-dioxan, with a τ around 6-7 ns, which remains with the acidification. In DCM this compound shows a monoexponential decay with $\tau \sim 7$ ns that we have tied to tautomer. It is modified when acidifying, giving place to a biexponential with one τ , as in the neutral medium and another one with ~ 4 ns that is associated with the protonated equilibrium species. This facts confirm the existence of PET effect for this molecule with amine group in R₁ and the influence of the type of solvent in this process.
8. Los resultados del método solvatocrómico de Bilot-Kawski (BK) indican que no es válido para la descripción de las interacciones específicas soluto-solvente. Los desplazamientos de Stokes, en los que se basa, son mayores en los derivados
8. The results of the Bilot-Kawski (BK) solvatochromic method indicate that it is not valid for the description of specific solute-solvent interactions. The Stokes-shifts in which it is based are higher in position 4 derivatives than

de posición cuatro que en los de tres: $1 \sim 32 < 43 < 3'4 < 3'2 < 4'3$ y la variación con el solvente muestra la correlación: $\text{AcH} > \text{MeCN} \sim \text{DMF} > \text{DCM} \sim \text{AcEt} \sim \text{Cl}_4\text{C} \sim \text{p-dioxano} > \text{ciclohexano}$.

position 3 derivatives: $1 \sim 32 < 43 < 3'4 < 3'2 < 4'3$. The solvent variation shows the correlation: $\text{AcH} > \text{MeCN} \sim \text{DMF} < \text{DCM} \sim \text{AcEt} \sim \text{Cl}_4\text{C} \sim \text{p-dioxan} > \text{cyclohexane}$.

9. Con la escala solvatócrómica $E_T(30)$ puede establecerse una correlación exponencial, en la que el tiempo de relajación por efecto del solvente es más largo en los compuestos sustituidos en posición tres que en los de posición cuatro y con factores preexponenciales tres órdenes de magnitud superiores en los de posición cuatro frente a los de tres. La excepción en el compuesto $3'4$ es consecuencia del sustituyente alifático en R_1 .

9. With the $E_T(30)$ solvatochromic scale, an exponential correlation can be established; its solvent relaxation time is larger in position 3 than in position 4 derivatives and its preexponential factors are three orders of magnitude higher in position 4 than in 3. The exception in compound $3'4$ results from R_1 aliphatic substituent.

10. El modelo de Lippert-Mataga modificado para procesos ICT (solvatocromismo LM) muestra que los momentos dipolares en el estado excitado de Franck-Condon son próximos a los teóricos calculados y algo mayores en los compuestos con $R_2 = -\text{OMe}$. Este modelo manifiesta la existencia de dos estados excitados confirmando los procesos de ICT. Los valores de los momentos dipolares del estado localmente excitado LE son menores que los de transferencia de carga CT para los derivados en posición cuatro. Los derivados en tres muestran un estado LE.

10. The Lipper-Mataga (LM) modified model for process ICT (LM solvatochromism) shows that the dipolar moments in the Franck-Condon excited state are near to theoretical calculated moments and a little bit higher in the $R_2 = -\text{OMe}$ compounds. This model reports the existence of two states confirming the ICT process. The dipolar moment values in Locally Excited state (LE) are lower than the Charge Transfer (CT) state for the position 4 derivatives. The position 3 derivatives present a LE state.

11. Los estudios de XPS muestran para el compuesto 1 la posible tautomería $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{OH}) \leftrightarrow (\text{OH})\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$; análogamente para el compuesto $4'3$ se da la tautomería $[\text{RNH}-\text{C}=\text{O}(\text{Me}) \leftrightarrow \text{RN}=\text{C}(\text{OH})\text{Me}]$, la cual no se observa para el compuesto análogo en posición 3 (43). Los compuestos sustituidos en R_2 manifiestan diferencias por la contribución del entorno del oxígeno en las energías de ligadura,

11. The XPS studies of the compound 1 show the possible tautomerism $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{OH}) \leftrightarrow (\text{OH})\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$; likewise for the compound $4'3$ there is tautomerism $[\text{RNH}-\text{C}(=\text{O})\text{Me} \leftrightarrow \text{RN}=\text{C}(\text{OH})\text{Me}]$, which is not present in the homologous compound in position 3 (43). The compounds substituted in R_2 has different contribution at Binding Energy in the oxygen around, indicating moderate donor effect.

indicando un moderado efecto dador. Las relaciones atómicas confirman la composición de las moléculas; las anomalías obtenidas para los compuestos isómeros de posición 3'2 y 32 pueden asociarse a su poder higroscópico.

The atomic ratio confirms the molecular composition and the anomalous behaviour for isomers 3'2 and 32 which can be associated at their hygroscopic character..

TEÓRICAS

THEORETICALS

12. El cálculo de funciones termodinámicas es más eficiente al usar un tratamiento de cadenas de Markov que uno de procesos aleatorios en el diseño de clústeres para la simulación de las superestructuras más probables. Si se considera la interacción solvente-solvente, el tratamiento de cadenas de Markov converge mejor que el tratamiento original aleatorio. Al utilizar geometrías optimizadas a niveles AM1 y MDG (PDDG/MNDO) se obtienen resultados mejores en AM1 tanto desde el punto de vista de la estabilidad estadística como en la descripción de las interacciones por puente de hidrógeno.

12. The thermodynamic function calculations are more efficient using the Markov of chains treatment in cluster design than other of random process, to simulate the more probable superstructure. interaction, the Markov of chain treatment converges better than the original random process if we considered the solvent-solvent interactions. Using optimised geometries at level AM1 and MDG (PDDG/MNDO), on obtain better results in AM1, both in the point of view of a statistical stability as the description of the hydrogen bonding interactions.

13. De los tres métodos de cálculo descritos en la tesis para la obtención de propiedades electrónicas del compuesto 1, los semiempíricos (CNDOL y ZINDOS) no describen correctamente las posiciones de las bandas de absorción en el UV-VIS, y dan distribuciones de carga atómica y momentos dipolares muy sensibles al número de moléculas de solvente. Sin embargo el método TDDFT(B3LYP) da una mejor descripción en la posición de las bandas de absorción UV-VIS estando escasamente afectado por la base utilizada (cc-pVDZ ó 6-31G*).

13. Three calculus methods are described in the Thesis to obtain electronic properties of the compound 1, the semiempirical ones (CNDOL y ZINDOS) do not translate correctly the absorption UV-VIS bands position and its give atomic charge distributions and dipolar moments which are very sensitive to the solvent molecules number. Nevertheless TDDFT (B3LYP) method gives a better description about absorption UV-VIS bands positions and that it has scarcely influence from the basis set used (cc-pVDZ or 6-31G*).

14. El estudio teórico de las funciones termodinámicas para el compuesto 1 (ΔG , ΔH y S) muestra que la forma tautómera imidol 1T es

14. The theoretical study of the thermodynamic functions of the compound 1 (ΔG , ΔH y S) shows that the tautomer imidol form 1T is more

más estable que la 1 y presenta la siguiente correlación con los solventes: MeCN > AcH > p-dioxano > DCM. El modelo de superestructura da valores de las entropías más bajas en los casos en que las moléculas de solvente están simétricamente distribuidas en torno al soluto (dos moléculas en p-dioxano, AcH y DCM).

stable than 1, and it follows the next correlation: MeCN > AcH > p-dioxan > DCM. The superstructure model gives lower entropy values in the cases which the solvent molecules are distributed symmetrically around the solute (two molecules in p-dioxan, AcH and DCM).

15. Las moléculas con $R_2\neq H$ muestran valores más negativos de las funciones termodinámicas para el solvente AcH, por presentar interacción por puente de hidrógeno preferentemente, mientras que en p-dioxano, DCM y MeCN dan valores similares con una molécula de solvente debido a interacciones electrostáticas. Para MeCN, el solvente de mayor constante dieléctrica, el valor de ΔG aumenta con el número de moléculas de solvente (1-3) entorno al soluto, indicando un mayor poder de solvatación respecto de los otros solventes.

15. The molecules with $R_2\neq H$ have more negative values of the thermodynamic functions in the AcH solvent, because its present preferably hydrogen bonding interaction, whereas in p-dioxane, DCM and MeCN denote similar values electrostatic interactions with one solvent molecule. MeCN is the solvent with biggest dielectric constant and the ΔG value increase with the solvent molecules number (1-3) around of the solute, pointing out more solvation capacity in respect the other solvents.

16. El cálculo de transiciones verticales para la forma normal 1 y su tautómero 1T muestran pequeños desplazamientos batocrómicos en la banda UVC y resolución vibrónica en la del UVA-VIS, que son poco sensibles al aumento del número de moléculas de solvente. La estructura vibrónica se asocia con la tautomería imida-imidol ($R'-NH-C(=O)-R \leftrightarrow R'-N=C(-OH)-R$) explicada con las medidas XPS y acorde con las cargas atómicas de Mulliken calculadas en la parte imídica implicada. Los momentos dipolares de ambas formas indican la diferente solvatación de las formas polares (MeCN y DCM), siendo mayores en 1T que en 1.

16. The vertical transitions calculate for the normal form 1 and their tautomer 1T show little bathochromic shifts in the UVC band and vibronic structure in the UVA-VIS band, which are slight sensitive with the increase of the number solvent molecules. The vibronic structure was tied to the imide-imidol tautomerism ($R'-NH-C(=O)-R \leftrightarrow R'-N=C(-OH)-R$) that the XPS measures explain and it is agreement with the Mulliken atomic charges calculated in the molecule imidic side. The dipolar moments of both forms indicates different solvation by the polar forms (MeCN and DCM), 1T have it higher than 1.

17. Las transiciones verticales y las fuerzas de oscilador calculadas para todos los derivados en

17. Vertical transition and oscillator strength calculated for all derivatives in the studied

los solventes estudiados presentan, en general, una aceptable concordancia con los espectros de absorción, especialmente en la predicción de las intensidades relativas en las bandas del UVC y UVA-VIS. Existen ligeras discrepancias en la banda UVA para el compuesto 4'3 y en la banda UVC para el compuesto 32.

solvent show in general, an acceptable accordance with the absorption spectra, and on the relative intensity prediction in the UVC and UVA-VIS bands, particularly. There are slight discrepancies in the UVA band for the compound 4'3 and in the band UVC for the compound 32.

18. El análisis de orbitales moleculares implicados en las transiciones verticales de más baja energía en el UVA muestra cambios en el orbital del tipo (HOMO)/(HOMO-1)→(LUMO) para los compuestos 1, 1T y 14; y (HOMO-1)/(HOMO-2)→(LUMO) para los 13 y 12 con naturaleza (π_3 +imida) del orbital ocupado. Para los derivados sustituidos en 4 (3'4, 3'2 y 4'3), la transición del VIS lleva asociada el mismo cambio orbital que sus homólogos 14, 12 y 13 respectivamente, siendo la naturaleza del orbital ocupado del tipo (π_3 +imida- R_2). En los compuestos de posición 3, el orbital ocupado es de naturaleza (π'_3 +imida- R_2). Este cambio de naturaleza está relacionado con la aparición de la banda en el UVA (~320nm) que presenta el cambio orbital (HOMO-3)/(HOMO-2)→(LUMO) de naturaleza (π'_3 + π_{O-N-N} - R_2) para el orbital ocupado.

18. The molecular orbital analysis involved in the vertical transitions of lowest energy in UVA show, orbital changes (HOMO)/(HOMO-1)→(LUMO) kind for the compounds 1, 1T and 14; and (HOMO-1)/(HOMO-2)→(LUMO) kind for the compounds 13 and 12 which occupied orbital nature is (π_3 +imida). For the derivatives substituted in 4 position (3'2, 3'2 and 4'3), the VIS transition bears the same orbital change that their homologous 14, 12 and 13 respectively, which occupied orbital nature is (π_3 +imida- R_2). For the compounds substituted in 3, the occupied orbital nature is (π'_3 +imida- R_2). This change on the nature is related with the UVA band (~320nm) occurrence that exhibit the orbital change (HOMO-3)/(HOMO-2)→(LUMO) kind with occupied orbital nature (π'_3 + π_{O-N-N} - R_2).

19. En todos los derivados sin sustituyente en R_2 , la naturaleza de los orbitales implicados en la transición del UVC (230nm) es del tipo (π_2 +imida). Además en este tipo de compuestos, la naturaleza del orbital ocupado se ve modificada por la densidad electrónica del sustituyente R_1 , resultando del tipo (π_2 +imida+ R_1). Para las transiciones correspondientes a 220nm de todos los derivados, los orbitales implicados son de naturaleza (π_2 + π_0 + n_N) para la fase gas y de naturaleza (π_3 + π_0 + n_N) cuando se encuentra

19. In all compounds without substituent in R_2 , the molecular orbital nature involved in UVC transition (230nm) is (π_2 +imida) kind. Furthermore those compound, the nature occupied orbital is modified by R_1 substituent electronic density taking (π_2 +imida+ R_1) nature. For the transitions in 220nm of all compound, the molecular orbital nature involved are (π_2 + π_0 + n_N) nature for the gas phase and (π_3 + π_0 + n_N) nature when are present some solvent. The derivatives in position 4, show a

presente algún solvente. Los derivados en posición 4, presentan un transición vertical en la zona 236-2340nm correspondiendo la naturaleza de sus orbitales ocupados al tipo $(\pi_2+\pi_0+n_N)$. Para las transiciones de 235-240nm correspondientes a los derivados en posición 3 (32 y 43), la naturaleza de los orbitales es más compleja y varía dependiendo del derivado.

vertical transition in 236-2340nm zone with nature $(\pi_2+\pi_0+n_N)$ kind for occupied orbital. For the transition in 235-240nm zone, corresponding to the derivatives in position 3 (32 and 43), the orbital nature is more complex and varies depending on the derivative.

20. Del análisis de los descriptores globales estudiados: la dureza subestima la aromaticidad debida a la transferencia de carga intramolecular; el potencial químico nos da cuenta del comportamiento del sustituyente R_1 dada la diferente electronegatividad de Mulliken sobre el átomo N-terminal y la polarizabilidad –y su relación con la suavidad– dan una estimación aceptable del orbital LUMO y una medida de la afinidad electrónica que se correlaciona con los valores de los potenciales de semionda de reducción medidos en acetonitrilo.

20. Of the global descriptors analysis studied : the hardness underestimates the aromaticity due to intramolecular charge transfer effect; the chemical potential give us account of the Mulliken electro-negativity in relation to R_1 substituent behaviour over N-terminal atom and the polarizability –and its relationship with the softness– give an acceptable estimation of the LUMO orbital and a measurement of the electronic affinity which is correlated with the half-wave reduction potentials measured in MeCN.

RESUMEN

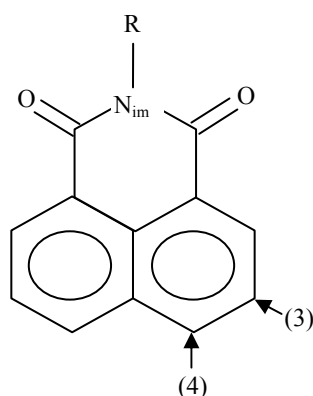
SUMMARY

PRECEDENTES

La 1,8-naftalimida (1H-benzo[d,e] isoquinolina - 1,3 (2H) - diona, NI) tiene una estructura plana^[1], corroborada con cálculos teóricos en un trabajo anterior^[2]. Es una molécula polar ($\mu=4.72D^{[3]}$) por la existencia de un defecto de carga en los anillos naftálicos y un exceso en la parte dicarboximídica. Se ha observado la formación de especies de transferencia de carga que confirman este hecho via exciplex^[4]. La diferente sustitución en la parte naftálica y/o imídica modifica este dipolo y con ello las propiedades derivadas.

FOREGOING

The 1,8-naphthalimide (1H-benzo[d,e] isoquinolina-1,3 (2H)-diona, NI) has a planar structure^[1], bore out with theoretical calculation in previous work^[2]. It is a polar molecule ($\mu=4.72D^{[3]}$) by the defect charge occurrence in the aromatic rings and a surplus in the dicarboximide part. The charge transfer species formation is observed which confirm this fact exciplex via^[4]. The different substitution in aromatic and/or imidic part modifies this dipole and derivate properties.



Esquema 1. Estructuras de los compuestos 1,8-naftalimidicos.

La sustitución en posición 3 y 4 del anillo naftálico (R_2) con grupos dadores ($-NH_2$, $-OMe$, $-NHCOMe$) disminuye la energía del singlete excitado, presentando absorciones y fluorescencias en la zona del visible susceptibles al tipo del solvente, con fuertes desactivaciones no radiativas en los de posición 3. Por otra parte los derivados que poseen cadenas alifáticas con grupos amino terminal terciarios ($R \equiv R_1$) unidos al N de la dicarboximida (N_{im}) son más sensibles al pH, mostrando variaciones respecto a las propiedades fotofísicas precedentes^[4d,5,6]. El efecto de transferencia de carga fotoinducida, presente en estas moléculas N-sustituidas, es bloqueado por especies catiónicas como

Scheme 1. Structure of the 1,8-naphthalimides compounds.

The substitution in 3 and 4 position of the naphthalic ring (R_2) with donor groups ($-NH_2$, $-OMe$, $-NHCOMe$) lower the singlet excited energy, exhibiting absorption and fluorescence in the visible zone sensitive at solvent kind, with deactivation non-radiative strong in the position 3. Moreover the derivatives with aliphatic chains and terminal tertiary amine group ($R \equiv R_1$) joined to the carboximide N (N_{im}) are more sensible at pH, showing photophysical properties foregoing^[4d,5,6] variations. The photoinduced charge transfer effect, current in those molecules N-substituted, is blocked for cations as protons, recovering the radiative channels that this effect was inhibiting. This process is favored

por ejemplo protones recuperando los canales radiativos que dicho efecto inhibía. Estos procesos se ven favorecidos en entornos polares como acetonitrilo, alcoholes y dioles de cadena corta como etanol y etilenglicol^[7] respectivamente.

PERSPECTIVA

Esta Tesis se centra en ese grupo original de moléculas en función del sustituyente y de su posición en el anillo naftaleno y grupo dicarboximido –derivados metoxi y acetamido en posiciones 3 y 4 de la 1,8-naftalimida con sustituyentes alifáticos y con grupos N alquil terminal– cuyas propiedades en disolución son analizadas con técnicas espectroscópicas: medidas de absorción UV-VIS, de fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo, de espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) y medidas de eficiencias láser en disolución por excitación con láseres pulsados. También se ha realizado un análisis mediante los métodos solvatocrómicos por lo que el efecto del solvente sobre el proceso de transferencia electrónica fotoinducida (PET) que presentan estas moléculas es analizado. Solventes polares y no polares son útiles para diferenciar este comportamiento en los derivados y su utilización en un abanico más amplio de sus propiedades intrínsecas dio lugar a un nuevo tratamiento o justificación de los comportamientos observados para estos derivados. Por otro lado a sus características en disolución, se ha sumado el efecto de protonación mostrando otras propiedades inherentes a estos compuestos tanto en el estado excitado como en el fundamental.

El objetivo primordial de esta Tesis es una conjugación entre los datos obtenidos en materia experimental y los cálculos teóricos, de manera que en dicha conjugación se pongan de manifiesto las propiedades de los compuestos que solo por intuición química eran justificables.

in polar environments MeCN, alcohols and diols of short chain as ethanol and ethylenglycol^[7], respectively.

OUTLOOK

This Thesis is centered on those original molecules in function of the substituent and its position in the naphthalic ring and dicarboximide group –methoxy and acetamide in 3 and 4 position of the 1,8-naphthalimide with aliphatic substituents and N-alkyl terminal groups– which solvent properties are analysed with spectroscopic techniques: UV-VIS absorption measures, of steady and time-resolved fluorescence, of X-Ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and laser yield measurements in solution by pulse-laser excitation. Also it has been considered an analyse by solvachromic methods, so the solvent effect is examined over photoinduced electronic transfer process (PET) that present those molecules. Polar and non-polar solvent are useful to difference this behaviour in the derivatives and its usage gave rise to the new treatment or substantiation of the observed behaviours for these derivatives in a range more ample of the intrinsic properties. On the other hand to its characteristic in solution, the protonation effect has been added, showing other inherent properties to these both excited and ground states.

Primary objective of this Thesis is the conjugation between the fact obtained in experimental matter with the theoretical calculations in a form that reveals the properties of the compounds, only justified by chemistry insight.

DESARROLLO GENERAL

La Tesis parte de datos experimentales –tanto de estado excitado como fundamental– para adentrarse, a través de cálculos en el estado fundamental, en la naturaleza electrónica de las moléculas –en el marco de la teoría estándar del funcional de densidad dependiente del tiempo– y modelar sus interacciones en disolución –mediante un modelo de superestructura– con las que llegar a conclusiones estimulantes para trabajos futuros.

En el Capítulo 1 de Introducción se reflejan las actuales tendencias tecnológicas más interesantes y las justificaciones fotofísicoquímicas generales más recientes de derivados 1,8-nafatalimídicos.

En el Capítulo 2 de Materiales y Técnicas se describen en primer lugar los compuestos estudiados, la nomenclatura en la tesis y los solventes utilizados. En las siguientes secciones se dan las descripciones del instrumental utilizado y las herramientas de cálculo utilizadas en la ruta computacional descrita.

En el Capítulo 3 y 4 –Teoría General y Métodos Teóricos– se definen los conceptos teóricos implicados en el trabajo experimental y teórico. En el capítulo 3 se aportan las descripciones de los procesos de absorción y emisión (fluorescencia y láser) y un marco general para aproximarse a los métodos solvatocrómicos. En el Capítulo 4 de Métodos Teóricos se comentan las metodologías de cálculo utilizadas (TDDFT, semiempíricos y descriptores globales) tanto en sistemas aislados como en modelos de solvatación (de continuo SCRF y de supermolécula). En este último se da una aportación original para la modificación de un marco general en el cálculo de funciones termodinámicas, que representan de las interacciones específicas del solvente.

El capítulo 5 de Resultados Experimentales se divide en tres secciones, en los que se presentan y discuten

OUTLINE

The Thesis starts with experimental facts –excited state as ground– to continue, through ground state calculations, with the electronic nature of the molecules –within the bounds of standard theory of time-dependent density functional– and model their interactions in solution –by means of a supermolecule model– reaching stimulate conclusions to future works.

In Chapter 1 of Introduction is reflected the state of art more interesting technological tendencies and the photophysical and photochemistry substantiation more recent of the 1,8-naphthalimide derivatives.

In Chapter 2 of Materials and Techniques is depicted, first the compounds studied, terminology used in the Thesis and solvents useful. The next sections give the descriptions of the instrumental and the tools of the calculation in the computational route.

In Chapter 3 and 4 –General Theory and Theoretical Methods– are defined the theoretical concepts involved in the experimental and theoretical works. In Chapter 3 are contributed the descriptions of the process of absorption and emission (fluorescence and laser) and a background to approach to the solvatochromic methods. In Chapter 4 about Theoretical Methods are commented the calculate methodology used (TDDFT, semiempirical and global descriptors) both isolated systems and solvation models (of continuum and supermolecule). In the latter, an original contribution is given to modified a general calculation of the thermodynamic functions that depict the solvent specific interactions.

The Chapter 5 of Experimental Results is separated in three parts, where is presented and discussed the results in experimental matter of all molecules. The first treats about the UV-VIS absorption and fluorescence spectroscopies for the four solvents used and some additional considerations. The next section

los resultados en materia experimental de todas las moléculas. La primera versa sobre la espectroscopia UV-VIS de absorción y fluorescencia para los cuatro solventes utilizados y algunas consideraciones adicionales. En la siguiente sección se detallan los 3 métodos solvatocrómicos utilizados y se discuten sus consecuencias. En la última sección, sobre espectroscopia XPS, se calculan ciertos parámetros de interés con objeto de poder confirmar el grado estequiométrico de los compuestos y argumentar con otros, comparaciones con las distribuciones teóricas de carga.

En el capítulo 6 de Resultados Teóricos se detallan datos y discusión de resultados en cuatro grupos: el compuesto 1 con el que se utilizan todas las metodologías descritas y que permitirá la selección para el resto de los grupos en base a la bondad de los resultados obtenidos; el compuesto 1T (tautómero de 1); el grupo de compuestos 14, 12 y 13 y el grupo de compuestos con $R_2 \neq H$. En la última sección se da una formulación que es bastante precisa en la correlación de medidas de la afinidad electrónica –a través de los potenciales de semionda de reducción ($E_{red}^{1/2}$)– con ciertos descriptores globales relacionados con las energías orbitales calculadas.

El último Capítulo 7 es el de Conclusiones y en él se enumeran 20 proposiciones tanto experimentales como teóricas, algunas de ellas estimulantes para desarrollar en trabajos posteriores.

is detailed the three solvatochromic methods and is discussed their consequences. The last section, about XPS spectroscopy, some parameters are calculated to can confirm the stoichiometric grade of the compounds and argues with others comparison with the charge theoretical distributions.

In Chapter 6 of the Theoretical Results is itemized facts and results discussion in four groups: the compound 1 with which is used all methodologies and enabled the selection to the remainder groups in the terms of goodness of results, the 1T compound (tautomer of 1), the compound group of 14, 12 and 13, and the group with $R_2 \neq H$. The latter section is given any formulation that it is enough precise in the correlation of electronic affinity measurement – through the reduction half-wave potential ($E_{red}^{1/2}$)– with same global descriptors concerned with orbital energies calculated.

The last Chapter 7 is of the Conclusions and is enumerated 20 propositions both experimental and theoretical, some of them are stimulated to develop ulterior works.

REFERENCIAS - REFERENCES

- [1] (a) T.C. Barros, G.R. Molinari, P.B. Filho, V.G. Toscano y M.J. Politi; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76(1-2), 55-60, (1993). (b) E. Martín, J.L.Gu. Coronado, J.J. Camacho y A. Pardo; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 175(1), 1-7, (2005) y referencias citadas.
- [2] J.L.Gu. Coronado; *Estudio Teórico por Métodos Semiempíricos de la 1,8-naftalimida N-sustituída y sus derivados 3 y 4 amino y metoxi*, Tesina de licenciatura, 2000, UAM.
- [3] (a) C.M. Lee y W.D. Kumler; *J. Org. Chem.* 27(6); 2055-2059, (1962). (b) C.P. Smyth; "Dielectric Behavior and structure" en pag. 297-300; Ed. Mc Graw-Hill, 1955.
- [4] (a) A. Samanta y G. Saroja; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84(1), 19-26, (1994). (b) A.

-
- Samanta, B. Ramachandram y G. Saroja; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 101(1), 29-32, (1996). (c) V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter y T. Bérces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90(3), 411, (1994). (d) A. Pardo, J.M.L. Poyato y E. Martin; *J. Photochem.* 36(3), 323-329, (1987).
- [5] E. Martin; *Propiedades fotofísicas de derivados de la 1,8-naftalimida. Medidas de vidas medias*, Tesis Doctoral, 1986, UAM.
- [6] (a) A. Pardo, E. Martin, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, M.F. Braña y J.M. Castellano; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 41(1), 69-78, (1987). (b) A. Pardo, J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, R.H. Espelosin y J.I. Fernandez-Alonso; *J. Mol. Str.* 142(1), 147-150, (1986). (c) A. Pardo, J.M.L. Poyato, E. Martin, J.J. Camacho y D. Reyman; *J. Luminescence* 46(6), 381-385, (1990). (d) A. Pardo, J.M.L. Poyato, E. Martin, J.J. Camacho, D. Reyman, M.F. Braña y J.M. Castellano; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 46(3), 323-328, (1989). (e) E. Martin y R. Weigand; *Chem. Phys. Lett.* 288(), 52-58, (1998).
- [7] E. Martin, R. Weigand y A. Pardo, *J. Lumin.* 68(2-4), 157-164, (1996).